

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada:

Doc. Dr. sc. Darko Landek

Drago Bajkovec

Zagreb, 2011.

Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

ZAVRŠNI RAD

Drago Bajkovec

Zagreb, 2011.

Sažetak

U radu su opisani osnovni fizikalni procesi u postupcima fizikalnog taloženja u parnoj fazi (tzv. PVD postupci): isparivanje materijala prevlake, prijenos materijala prevlake s isparivača na šaržu, kondenzacija metalnih para, te nukleacija i rast prevlake. Također su opisani klasični i suvremeni postupci PVD prevlačenja: postupci prevlačenja s isparavanjem materijala prevlake, postupci s raspršivanjem materijala prevlake i postupci s s ionizacijom materijala prevlake. Također su opisane metode karakterizacije prevlaka na makro i mikro nivou zajedno sa mjernim uređajima: ispitivanje otpornosti na trošenje, otpornosti na koroziju, ispitivanje mikrostrukture prevlake mikroskopijom i rendgenskom difrakcijom, te ispitivanja fizikalnih svojstava PVD prevlaka. Za opisane PVD postupke navedene su uobičajene prevlake koje se s njima mogu proizvesti. Opisane su vrste i primjena prevlaka i uspoređena su njihova karakteristična svojstva: debljina, mikrotvrdoća, radna temperatura, faktor trenja i izgled prevlake.

Sadržaj

Popis slika.....	4
Popis tablica.....	8
1. Uvod.....	11
2. Fizikalni procesi PVD postupaka	12
2.1 Isparivanje materijala prevlake.....	12
2.1.1 Toplinski postupci isparivanja materijala prevlake.....	14
2.1.1.1 Isparivanje u vakuumskoj komori.....	14
2.1.1.2 Reaktivno isparavanje.....	17
2.1.2 Postupci PVD prevlačenja raspršivanjem.....	18
2.2 Prijenos materijala prevlake na substrat.....	20
2.3 Kondenzacija materijala prevlake i nastanak klica kristalizacije	21
2.4 Stvaranje veza. Rast sloja.....	23
2.4.1 Stvaranje veza između prevlake i substrata	23
2.4.2 Reaktivno taloženje prevlake	23
2.4.3 Rast prevlake.....	24
2.4.4 Obrada prevlake nakon taloženja.....	26
3. Pregled suvremenih PVD postupaka	27
3.1 PVD postupci prevlačenja s isparavanjem materijala prevlake.....	29
3.1.1 PVD postupak s elektrootpornim grijanjem materijala prevlake	29
3.1.2 PVD postupak s grijanjem materijala prevlake snopom elektrona	31
3.1.3 PVD postupak s isparavanjem materijala prevlake indukcijским grijanjem ...	33
3.1.4 PVD postupak s grijanjem i isparivanjem materijala prevlake impulsnim laserskim snopom	34
3.1.5 PVD postupak s isparavanjem materijala prevlake katodnim lukom u vakuumu.....	37
3.2 PVD postupci raspršivanjem materijala prevlake	39
3.2.1 PVD postupak raspršivanja materijala prevlake planarnom diodom	40
3.2.2 PVD postupak radio-frekvencijskim raspršivanjem materijala prevlake	42

3.2.3	PVD postupak prevlačenja magnetskim raspršivanjem materijala prevlake	44
3.2.4	PVD postupak raspršivanja materijala prevlake ionskim snopom.....	47
3.3	PVD postupci s ionizacijom materijala prevlake	50
3.3.1	PVD prevlačenje potpomognuto snopom iona	50
3.3.2	Postupak ionskog platiniranja	52
3.3.3	PVD postupak uz elektrolučno taloženje prevlake.....	56
4.	Karakterizacija prevlaka i ispitivanje svojstava prevlaka	60
4.1	Metode ispitivanja PVD prevlaka na mikronivou.....	61
4.1.1	Rendgenska strukturna analiza PVD prevlaka	62
4.1.2	Analiza mikrostrukture prevlaka transmisijским elektronskim mikroskopom .	64
4.2	Metode ispitivanja PVD prevlaka na makronivou.....	66
4.2.1	Ispitivanje korozijske postojanosti i otpornosti na oksidaciju materijala prevlaka nanesenih PVD postupcima	66
4.2.2	Metode ispitivanja debljina prevlaka.....	67
4.2.3	Metode mjerenja gustoće materijala prevlake	68
4.2.4	Toplinska svojstva prevlaka	69
4.2.5	Optička svojstva prevlaka	69
4.2.6	Ispitivanje mikrotvrdoće prevlaka nanesenih PVD postupcima.....	71
4.2.7	Ispitivanje adhezije prevlaka nanesenih PVD postupcima.....	76
4.2.8	Ispitivanje zaostalih naprezanja prevlaka nanesenih PVD postupcima	80
4.2.9	Ispitivanje triboloških svojstava prevlaka nanesenih PVD postupcima	82
5.	Vrste i primjena prevlaka nanesenih PVD postupcima.....	85
5.1	Pregled osnovnih prevlaka nanesenih PVD postupcima	86
5.1.1	Titan-nitridne prevlake nanesene PVD postupcima.....	86
5.1.2	Titan-karbonitridne prevlake nanesene PVD postupcima.....	88
5.1.3	Titan-aluminij-nitrid prevlake nanesene PVD postupcima	89
5.1.4	Krom-nitridne prevlake nanesene PVD postupcima	90
5.2	Suvremene prevlake dobivene PVD postupcima prevlačenja	92

5.2.1	Prevlake od dijamantu sličnog ugljika nanese PVD postupcima.....	92
5.2.2	Prevlake molibden-disulfida nanese PVD postupcima	94
5.2.3	Prevlake cirkonijeva nitrida nanese PVD postupcima.....	95
5.2.4	Aluminij-oksidge prevlake nanese PVD postupcima.....	96
5.2.5	Toplinske barijere nanese PVD postupcima.....	97
5.3	Usporedba PVD prevlaka.....	100
6.	Zaključak.....	103
	Literatura.....	104

Popis slika

Slika 1: Shematski prikaz uređaja za isparivanje materijala prevlake [3].....	15
Slika 2: Izvor materijala prevlake grijan fokusiranim elektronskim snopom sa zakrivljenim pištoljem elektronskog snopa [3].....	16
Slika 3: Izvor materijala prevlake grijan nefokusiranim snopom elektrona [3].....	16
Slika 4: Shema osnovnog aktiviranog reaktivnog isparavanja grijan pištoljem snopa elektrona [3]	18
Slika 5: Osnovni fizikalni procesi pri raspršivanju materijala prevlake [3]	19
Slika 6: Prikaz unutrašnjosti komore u kojoj su obratci okruženi plazmom koja prenosi materijal prevlake [4]	21
Slika 7: Thornton-ov "strukturno-zonski" model s osnovnim zonama rasta prevlake [3]	25
Slika 8: Postupci prevlačenja površina podjeljeni prema fizikalnim i kemijskim zakonitostima procesa [1].....	27
Slika 9: Uobičajeni oblici žarnih niti i izvora materijala prevlake grijanih električnim otporom [3].....	30
Slika 10: Lađice, vatrostalne posudice i žarne niti u industrijskoj primjeni [6]	30
Slika 11: Uređaj sa dva izvora materijala prevlake sa elektrootpornim grijanjem Zavoda za kemiju, Sveučilišta u Georgiji [7]	31
Slika 12: Shematski prikaz industrijskog pištolja sa snopom elektrona [6]	33
Slika 13: Isparivač materijala prevlake sa indukcijskim grijanjem [6].....	34
Slika 14: Shema uređaja za PVD postupak pulsnog laserskog nanošenja prevlake [2]	35
Slika 15: Ispareni materijal u obliku pera kod PVD postupka laserskog zagrijavanja materijala prevlake [5]	36
Slika 16: Shematski prikaz četiri osnovne izvedbe suustava za PVD postupak isparavanja materijala prevlake katodnim lukom: a) elektrostatički, b) elektromagnetski, c) elektromagnetski s pomičnim magnetima, c) elektrostatičko-elektromagnetski [2]	37
Slika 17: Izgled kapljičaste strukture prevlake pri PVD postupku isparavanja materijala prevlake katodnim lukom [2].....	38
Slika 18: Osnovni fizikalni princip raspršivanja materijala prevlaka iz mete [5].....	39
Slika 19: Shematski prikaz PVD postupka aspršivanja materijala prevlake planarnom diodom [2]	40

Slika 20: Uređaj za PVD postupak raspršivanja materijala prevlake planarnom diodom, model PVD 75, tvrtke Kurt J. Lesker [6]	41
Slika 21: Fizikalni princip PVD postupka radio-frekvencijskog raspršivanja materijala prevlake [5]	42
Slika 22: Uređaj za PVD postupak r-f raspršivanja materijala mete tvrtke Anelva, model SPF-332H [7]	43
Slika 23: Fizikalni princip zadržavanja sekundarnih elektrona u području mete pomoću magnetskog polja [8]	44
Slika 24: Shematski prikaz uređaja za PVD postupak magnetskog raspršivanja materijala prevlake cilindričnim magnetskim postupkom [2]	45
Slika 25: Shematski prikaz uređaja za PVD planarni magnetski postupak raspršivanja materijala prevlake [2]	46
Slika 26: Sustav za PVD postupak magnetskim raspršivanjem materijala prevlake tvrtke Kurt J. Lesker [6]	47
Slika 27: Shematski prikaz uređaja za PVD postupak raspršivanja materijala prevlake ionskim snopom [2]	48
Slika 28: IBS/e sustav za PVD postupak raspršivanja i izjedanja materijala prevlake ionskim snopom [9]	48
Slika 29: PVD postupak prevlačenja potpomognutog snopom iona [10]	51
Slika 30: IBAD sustav Češkog tehničkog sveučilišta u Pragu [11]	52
Slika 31: Shematski prikaz sustava plazmatskog ionskog platiniranja [3]	53
Slika 32: Shematski prikaz sustava za vakuumsko ionsko platiniranje [3]	53
Slika 33: Shematski prikaz modernijeg sustava za ionsko platiniranje [3]	55
Slika 34: Uređaj za ionsko platiniranje tvrtke HUICHENG, model LH [12]	56
Slika 35: Shematski prikaz principa elektrolučnog taloženja prevlake [5]	57
Slika 36: Aksenov-ljev četverojezgreni filter makročestica [5]	58
Slika 37: Jednostavni filter makro čestica sa katodom smještenom iza magneta [3]	59
Slika 38: Jednoslojne i višeslojne prevlake nanosene PVD postupcima [2]	61
Slika 39: Uređaj za rendgensku strukturnu analizu - difaktometar [5]	62
Slika 40: Difraktogram ispitivanja JOSTiN® prevlake instituta „Jožef Štefan“, Ljubljana, Slovenija [14]	63
Slika 41: TEM uređaj sa vakuumskom komorom Instituta za fiziku, Indija [15]	64
Slika 42: Mikroskopska snimka PVD prevlake Al_2O_3 [16]	65
Slika 43: Otpornost na oksidaciju PVD prevlaka Ti(C,N), TiN i (Ti,Al)N [17]	66
Slika 44: Ručni rendgenski (XRF) analizator za kontrolu bez razaranja, model Thermo Fisher Scientific, tvrtke NITON [5]	68
Slika 45: Svjetiljke prevučene različitim PVD prevlakama u dekorativne svrhe [19]	70

Slika 46: Princip mjerenja mikrotvrdoće prevlake Vickers-ovom metodom [20].....	72
Slika 47: Uređaj za mjerenje mikrotvrdoće prevlake Vickers-ovom metodom [21]	72
Slika 48: Princip rada suvremenih mikrotvrdomjera [22]	74
Slika 49: Mikrotvrdomje tvrtke „CSM Instruments”, model Micro Intendation Tester [22]	75
Slika 50: Princip ispitivanja adhezije prevlake na substrat brazdanjem [8].....	76
Slika 51: Sustav za ispitivanje adhezije prevlake na substrat brazdanjem [8]	77
Slika 52: Izgrebani kanal nakon ispitivanja brazdanjem na prevlaci TiN dobivenoj PVD postupkom s magnetskim raspršivanjem materijala prevlake [8]	77
Slika 53: Glava modernog uređaja sa penetratorom za ispitivanje adhezije prevlake na substrat brazdanjem [22].....	78
Slika 54: Uređaj za ispitivanje adhezije prevlake na substrat brazdanjem tvrtke CSM, model Micro Scratch Tester [22].....	79
Slika 55: Shematski prikaz ispitivanja zaostalih naprezanja u prevlaci neutronsom difrakcijom [24].....	81
Slika 56: Rezultati ispitivanja zaostalih naprezanja neutronsom difrakcijom WC prevlake na $^{13}\text{CrNi4}$ slitini, provedenog u Rogante Engineering Office [24]	81
Slika 57: Shematski prikaz ispitivanja triboloških svojstava prevlaka metodom pin-on- disc [22]	82
Slika 58: Standardni tribometar koji radi na principu pin-on-disc tvrtke CSM [22]	83
Slika 59: Izgled površine uzorka nakon ispitivanja triboloških svojstava pin-on-disc metodom [22]	83
Slika 60: Prikaz vrsta veza koje se javljaju u materijalu prevlaka [2]	85
Slika 61: Set glodala izrađeni po normi DIN844 od brzoreznog čelika prevučeni TiN prevlakom	87
Slika 62: Svrdla prevučena Ti(C,N) prevlakom [26]	88
Slika 63: Prikaz reznih alata prevučeni $(\text{Ti,Al})\text{N}$ prevlakom [27].....	90
Slika 64: Kirurške pincete prevučene CrN prevlakama [19]	91
Slika 65: Klip motora s unutarnjim izgaranjem prevučen DLC prevlakom [5]	92
Slika 66: Bregasta osovina i-Vtec motora tvrtke Honda sa bregovima prevučenim prevlakom MoST [5].....	95
Slika 67: Svrdlo tvrtke Masters Cut Tool, model POWER Z, prevučeno ZrN prevlakom	96
Slika 68: Rezna pločica prevučena Al_2O_3 prevlakom [31]	97

Slika 69: Lopatica plinske turbine zaštićena i prevučena TBC prevlakom i sastav TBC prevlake [33].....	98
Slika 70: Sastav TBC prevlake na bazi cirkonijeva dioksida [34]	99
Slika 71:Sistematizirani prikaz podjele PVD prevlaka	100
Slika 72: Usporedba debljina PVD prevlaka	100
Slika 73: Raspon iznosa faktora trenja PVD prevlaka.....	101
Slika 74: Raspon iznosa mikrotvrdoće PVD prevlaka	101
Slika 75: Raspon iznosa najvećih radnih temperature PVD prevlaka.....	102

Popis tablica

Tablica 1: Boje te ostala svojstva različitih PVD prevlaka [19]	70
Tablica 2: Mikrotvrdoća tvrdih prevlaka debelih nekoliko μm [14]	73
Tablica 3: Konfiguracije različitih mikrotvrdomjera tvrtke CSM [22]	75
Tablica 4: Uređaji za ispitivanje adhezije prevlaka brazdanjem tvrtke CSM [22]	81
Tablica 5: Tribometri tvrtke CSM [22]	84
Tablica 6: Svojstva TiN prevlaka	87
Tablica 7: Svojstva Ti(C,N) prevlaka [27].....	88
Tablica 8: Svojstva (Ti,Al)N prevlaka [27]	89
Tablica 9: Svojstva CrN prevlaka [27].....	91
Tablica 10: Svojstva DLC prevlaka.....	93
Tablica 11: Svojstva ZrN prevlaka [28]	96

IZJAVA

Izjavljujem da sam završni rad na temu "Suvremeni postupci fizikalnog prevlačenja iz parne faze" izradio samostalno uz potrebne konzultacije, savjete, uporabu navedene literature te znanja stečenog tijekom studija.

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojoj obitelji i prijateljima na podršci i razumijevanju iskazanom tijekom mog dugogodišnjeg studiranja. Zahvaljujem se svom mentoru Doc.dr.sc. Darku Landeku, gospođi Danici Rožman na savjetima i pomoći tijekom izrade ovog završnog rada.

1. Uvod

Tehnologije inženjerstva površine u značajnom udjelu određuju kvalitetu i funkcionalnost suvremenih strojnih dijelova, alata, medicinskih usadaka i proteza, ali i proizvoda široke potrošnje. Razvoj tehnologija inženjerstva površina je veoma intenzivan i povezan je s razvojem tehnike na ostalim područjima znanosti i tehnologije. Od niza postupaka modificiranja i prevlačenja površina u radu će se opisati postupci fizikalnog prevlačenja iz parne faze (tzv. PVD postupci, eng. Physical Vapour Deposition). Ovim postupcima stvaraju se tvrde prevlake otporne na trošenje debljine od 2 do 50 μm , uvelike se smanjuje faktor trenja (čak do iznosa oko 0.02), povećava se tvrdoća (preko 3000 HV i više) i sl. Osim dobrih triboloških svojstava PVD prevlake imaju vrlo dobra svojstva kao što su: otpornost na koroziju, otpornost na kemijsko djelovanje, estetska svojstva (postojanost određene nijanse boje, refleksivnost svjetlosti). PVD postupci prevlačenja materijala odvijaju se pri relativno niskim temperaturama i u pravilu ne mijenjaju svojstva jezgre dobivena prethodnim toplinskim obradama [1].

Osim fizikalnih principa PVD postupaka u radu će se dati pregled suvremenih postupaka i tehnika fizikalnog prevlačenja iz parne faze, kao i pregled razvoja uređaja za ove postupke. Nadalje, u radu će biti navedeni postupci karakterizacije slojeva nanesenih PVD postupkom, te primjena tipičnih PVD prevlaka [2].

2. Fizikalni procesi PVD postupaka

PVD postupci su postupci prevlačenja površine iz parne faze pri kojima se materijal prevlake u vakuumskoj komori dovodi u parnu fazu (isparavanjem, sublimacijom, bombardiranjem ionima...) te se potom usmjerava na površinu obratka. Dakle možemo zaključiti da se postupak sastoji od nekoliko faza koje se nadovezuju jedna na drugu. Te faze su redom [3]:

1. Isparivanje materijala prevlake na substrat;
2. Prijenos materijala prevlake na substrat;
3. Kondenzacija para, nastanak i rast klica kristalizacije;
4. Stvaranje veza prevlaka-substrat:
 - Rast sloja - nukleacija i reakcije s prije nanesenim materijalom;
 - Promjene u strukturi prevlake tijekom ili nakon taloženja.

2.1 Isparivanje materijala prevlake

U PVD postupku, pare materijala prevlake mogu se dobiti toplinskim ili netoplinjskim postupcima. Za toplinske postupke isparivanja materijal prevlake se grije do određene temperature na kojoj je tlak metalnih para oko 10^{-2} mbara.

Toplinski postupci isparavanja materijala prevlake uobičajeno koriste [3]:

1. isparavanje elektrootpornim zagrijavanjem,
2. isparavanje snopom elektrona,
3. isparavanje indukcijskim zagrijavanjem,
4. grijanje i isparavanje impulsnim laserskim snopom,
5. isparavanje katodnim lukom.

Netoplinski postupci isparivanja su postupci raspršivanja u kojima je materijal prevlake izložen djelovanju snopa elektrona, a mogu biti [2]:

1. raspršivanje materijala prevlake planarnom diodom;
2. radio-frekvencijsko (r-f) raspršivanje materijala prevlake
3. raspršivanje materijala prevlake djelovanjem magnetskih polja;
4. raspršivanje materijala prevlake snopom elektrona.

Spomenute tehnike isparivanja i raspršivanja bit će detaljnije opisane u 3. poglavlju u okviru pregleda suvremenih postupaka i metoda koje su pridonijele razvoju PVD postupaka.

2.1.1 Toplinski postupci isparivanja materijala prevlake

2.1.1.1 Isparivanje u vakuumskoj komori

Isparivanje u vakuumu je PVD postupak pri kojem isparene čestice materijala prevlake dolaze do substrata bez sudaranja s drugim česticama. Prednost taloženja u vakuumu je u tome što slojevi mogu biti nanoseni velikim brzinama preko širokog područja vrlo visoke čistoće. Ostale prednosti isparivanja u vakuumu jesu sljedeće [3]:

1. moguće je precizno definirati mjesto taloženja materijala;
2. mogu se koristiti veliki izvori materijala prevlake (npr. velike retorte za Al i Zn) ;
3. visoki stupanj nanašanja prevlake;
4. relativno je jednostavno praćenje brzine nanašanja;
5. izvor para materijala prevlake može biti u različitim oblicima (komadići, prah, žica, strugotina...) ;
6. materijal visoke čistoće je relativno jeftin;
7. slojevi visoke čistoće se mogu nanijeti od vrlo materijala visoke čistoće jer se može lako smanjiti iznos kontaminacije površine substrata;
8. tehnika je relativno jeftina s obzirom na ostale PVD tehnike.

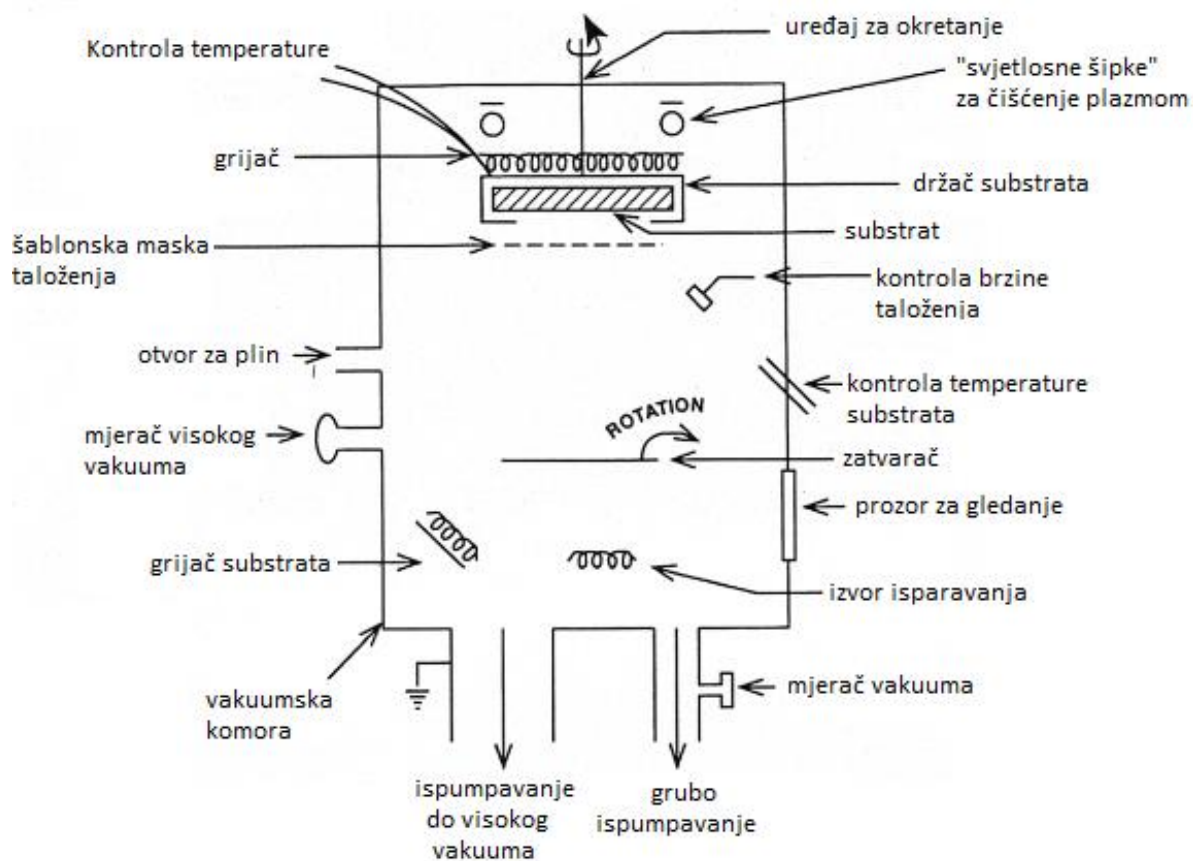
Nedostaci PVD postupka s isparivanjem u vakuumu jesu sljedeći:

1. slaba pokrivenost površine kod kompliciranijih oblika obradaka;
2. za kompliciranije oblike obradaka potrebne su složene naprave;
3. teško je taloženje većine prevlaka kemijskih spojeva i slitina;
4. investicijski troškovi PVD uređaja su veći nego kod drugih PVD postupaka;
5. tijekom procesa prevlačenja potrebno je mnogo toplinske energije;
6. ispareni materijal prevlake je neefikasno iskorišten;
7. svojstva sloja su nepovoljna (manja gustoća, praznine, visoka zaostala naprezanja prevlake i dr.)
8. moguća je regulacija svega nekoliko radnih parametara

Zbog ovih nedostataka PVD prevlaka nanosena isparivanjem u vakuumu nema optimalna svojstva, a vrlo malo parametara postupka se može izmijeniti kako bi se željena svojstva postigla. Vakuum koji je potreban za provođenje ovog postupka iznosi minimalno 13 mPa. Pri tom tlaku i dalje je moguće onečišćenje sloja molekulama zaostalih plinova. Ako je

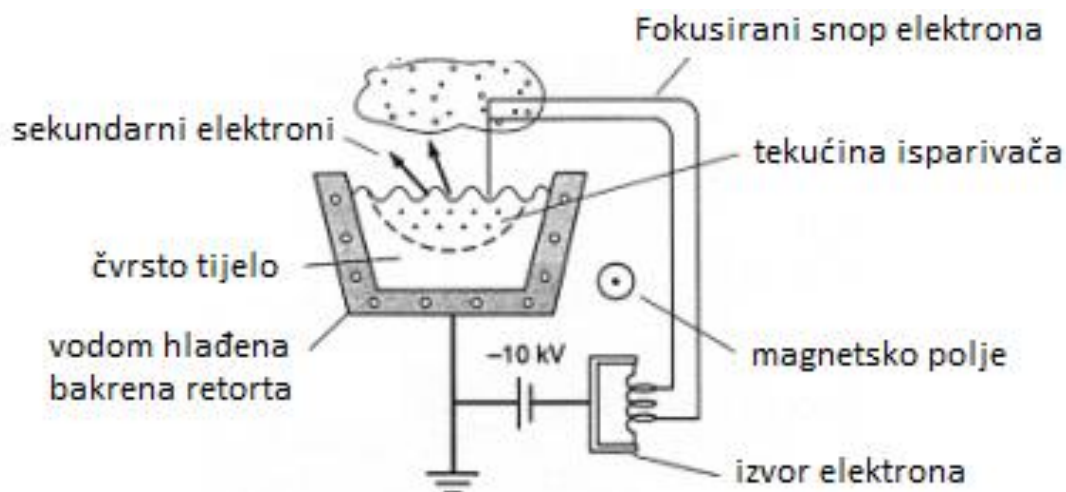
to problem može se koristiti visoki vakuum od 13 μPa , ili ultravisoki vakuum od 0.13 μPa , te je tada moguće proizvesti sloj željene čistoće. Temperature substrata iznose oko 500 $^{\circ}\text{C}$ [3].

PVD postupak uz isparivanje u vakuumu se uobičajeno koristi za nanošenje slojeva čistih metala kao što su: Al, Ag, Au, Ni, Cr, Ti, Mo i W, neke slitine kao: nehrđajući čelik, Ni-Cr slitine, Pb-Sn slitine i dr. , te određenih spojeva: Al_2O_3 , TiC i TiB_2 . Slika 1 prikazuje karakteristični sustav za PVD postupak s isparavanjem materijala prevlake u vakuumu.



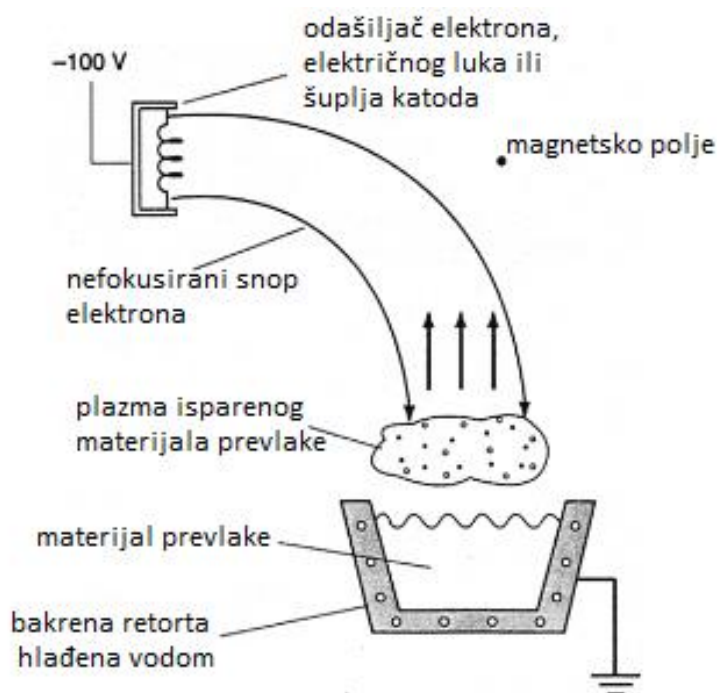
Slika 1: Shematski prikaz uređaja za isparivanje materijala prevlake [3]

Najčešće metode koje služe za zagrijavanje (uz isparavanje ili sublimaciju) materijala prevlake su elektrootporno zagrijavanje, zagrijavanje visokoenergetskim ili niskoenergetskim snopom elektrona i indukcijsko zagrijavanje. Na slikama 2 i 3 prikazano je nekoliko oblika izvora materijala prevlake. Na slici 2 prikazan je izvor materijala prevlake grijan fokusiranim elektronskim snopom sa zakrivljenim pištoljem snopa elektrona.



Slika 2: Izvor materijala prevlake grijan fokusiranim elektronskim snopom sa zakrivljenim pištoljem elektronskog snopa [3]

Isparavanje materijala prevlake fokusiranim snopom elektrona koristi se kad su potrebne visoke lokalne temperature, posebno kod isparavanja materijala prevlake od vatrostalnih materijala. Također se koriste i za isparavanje velikih količina materijala. Na slici 3 prikazan je izvor materijala prevlake grijan nefokusiranim snopom elektrona.



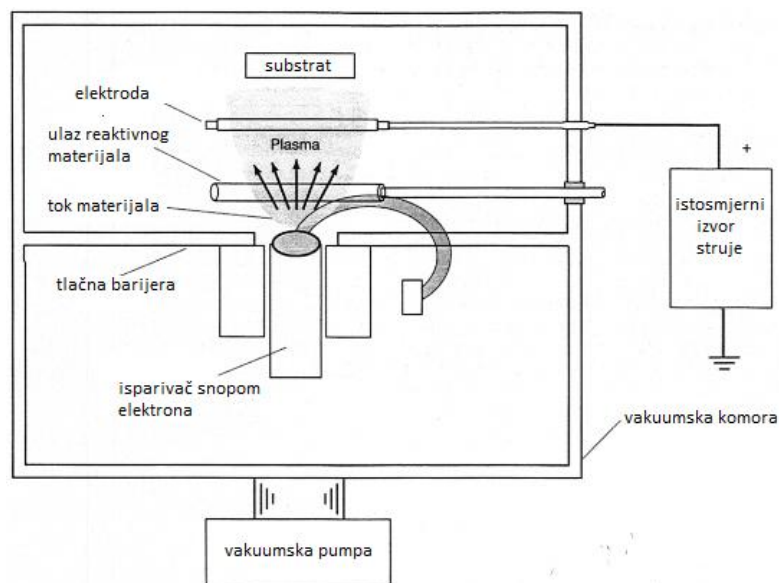
Slika 3: Izvor materijala prevlake grijan nefokusiranim snopom elektrona [3]

Uobičajeno je da niskoenergetski snopovi elektrona nisu dobro fokusirani, te se obično ubrajaju u nefokusirane izvore snopa elektrona. Najvažnije svojstvo niskoenergetskih izvora snopa elektrona je to da stvaraju visoke gustoće struje. Također, izvori materijala prevlake grijani niskoenergetskim izvorom snopa elektrona daju visokoionizirani ispareni materijal prevlake, što je posljedica prolaska isparenog materijala prevlake kroz gusti niskoenergetski oblak elektrona čim se odvoje od površine izvora materijala prevlake [3].

2.1.1.2 Reaktivno isparavanje

Slojevi nitrida, oksida ili karbida mogu se nataložiti reaktivnim isparavanjem. To je postupak pri kojem se osnovni konstituenti spoja isparavaju i potom zajedno talože ili ranije naneseni materijal prevlake reagira sa reaktivnim plinom na površini nataloženog sloja. Većina reaktivnih isparavanja uključuje čvrste metalne materijale i to uobičajeno Al, Ti, Cr, u atmosferi plinova N_2 i O_2 . Pri tome nastaju prevlake kemijskih spojeva poput: TiN, Al_2O_3 , (Ti, Al)N, CrN. Također je moguće postići i spojeve metala i nemetala, npr. Ti i C, koji tvore TiC ili Ti(C, N) [3].

Ako je reakcijski plin aktiviran tvoreći drugačije molekulne čestice (ioni, radikali i druge pobuđene vrste), tada se ovaj proces naziva „aktivirano reaktivno isparavanje“ (eng. ARE, Activated Reactive Evaporation). Kad je reaktivni plin aktiviran za daljnju provedbu prevlačenja njegov protok se može značajno smanjiti. Reaktivni plin se može aktivirati primjenom plazme, toplinskim rastvaranjem, fotoadsorpcijom ili drugim postupcima. Na slici 4 prikazan je shema osnovnog aktiviranog reaktivnog isparavanja pištoljem sa snopom elektrona kao izvorom energije.



Slika 4: Shema osnovnog aktiviranog reaktivnog isparavanja grijan pištoljem snopa elektrona [3]

2.1.2 Postupci PVD prevlačenja raspršivanjem

Raspršivanje (eng. Sputtering) je netoplini proces isparivanja materijala prevlake PVD postupka kod kojeg su površinski atomi fizički izbijeni iz površine prijenosom momenta gibanja, „bombardiranjem“ s energijom bogatim atomima ili molekulama. Uobičajeno, raspršivanje koristi svjetlosni izboj ili zrake iona kako bi se stvorio tok iona koji ulazi na površinu mete. Ti ioni izazivaju oslobađanje atoma (ili u nekim slučajevima nakupine atoma) s površine mete. Prednosti PVD postupka s dobivanjem materijala prevlake raspršivanjem jesu sljedeće [3]:

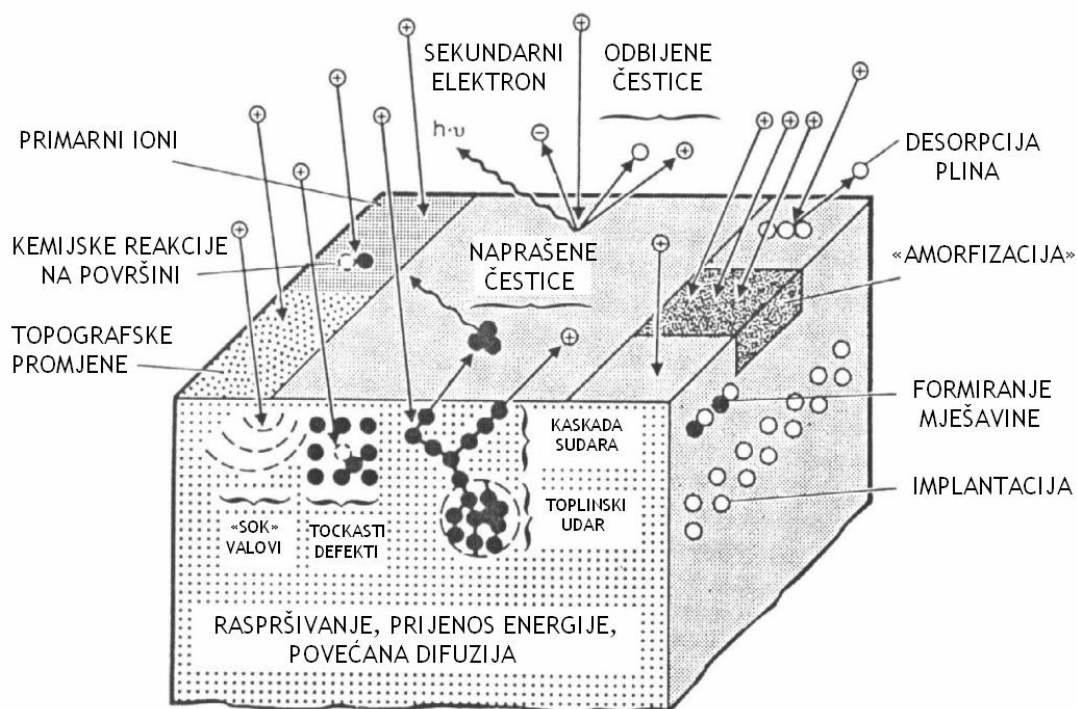
1. može se koristiti vrlo širok spektar materijala izvora i slojeva (metali, poluvodiči, slitine, spojevi);
2. male varijacije parametara za različite materijale;
3. jednostavno taloženje vatrostalnih materijala na relativno niskim temperaturama;
4. eliminacija kapljica iz izvora koje se mogu pojaviti pri raspršivanju;
5. jednostavnost formiranja višekomponentnih slojeva;
6. ujednačenost debljine sloja preko širokih područja;
7. visoki stupanj adhezije slojeva;
8. provedba postupka je ekološki prihvatljiva.

Nedostaci PVD postupka s dobivanjem materijala prevlake raspršivanjem jesu sljedeći:

1. mete većinom moraju biti u obliku limova ili valjaka;
2. brzine taloženja su manje od 300 nm/min;
3. provedba postupka u visokom vakuumu iziskuje visoke troškove zbog visoke cijene opreme;
4. postupak je teško primjenjiv za trodimenzijske dijelove;
5. vrlo je mala energijska učinkovitost (oko 70% unesene energije potroši se na zagrijavanje mete).

Raspršivanje materijala prevlake se provodi u dvije faze:

1. raspršivanje materijala mete izjedanjem, s ciljem skidanja materijala s površine mete, i
 2. taloženje raspršivanjem, u kojem se ioni raspršenog materijala talože na substrat.
- Na slici 5 prikazani su osnovni fizikalni procesi pri raspršivanju materijala prevlake.



Slika 5: Osnovni fizikalni procesi pri raspršivanju materijala prevlake [3]

Kod PVD postupka s raspršivanjem materijala prevlake također se može primijeniti reaktivno i nereaktivno prevlačenje. Za nereaktivno prevlačenje koristi se inertni plin koji ne sudjeluje u stvaranju spojeva na substratu. Koristi se za stvaranje plazmenog luka i prijenos

materijala iz mete. Inertni plin se u ovim postupcima još naziva i *radni plin*. Kao radni plin se najčešće koristi argon (Ar) jer ima dovoljno veliku masu za postizanje dobrog raspršivanja i nije skup kao ostali inertni plinovi poput Xe ili Kr. Nereaktivne metode raspršivanja najčešće se koriste za taloženje tankih metalnih slojeva za elektronske mikroskope, u industriji za taloženje metala i njihovih legura, taloženje izolatora i spojeva.

Reaktivno PVD prevlačenje raspršivanjem materijala prevlake, može se izvesti raznim metodama, kao npr. taloženje prevlake istosmjernom (dc) diodom, taloženje prevlake radio-frekvencijskom (r-f) diodom, taloženje prevlake triodom, taloženje prevlake magnetronom (opisanim u 3. poglavlju). U svakom slučaju postoje dva osnovna načina reaktivnog taloženja i to taloženje iz *katode prevučene kemijskim spojem* i *taloženje iz metalne katode*.

Kod reaktivnog taloženja sa *spojem prevučene katode* reaktivni plin se pušta u komoru tijekom raspršivanja kako bi se stvorio željeni spoj materijala za prevlačenje na površini mete, nadalje se taj spoj raspršuje i taloži na substrat. Kod reaktivnog taloženja s *metalne katode* meta je u obliku čiste metalne površine i stvaranje prevlake je ograničeno debljinom nataloženog materijala. Ova metoda je, u industriji, ekonomski dobro opravdana za stvaranje tankih slojeva. Detaljnije o postupcima taloženja raspršivanjem govori se u sljedećem poglavlju.

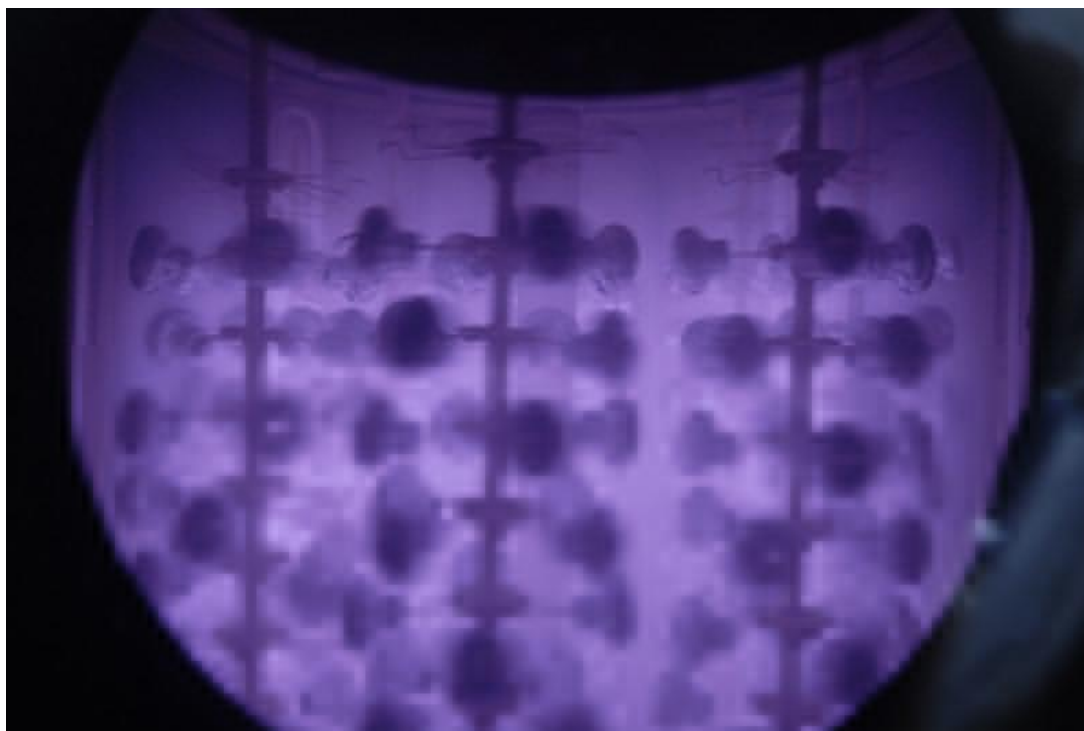
2.2 Prijenos materijala prevlake na substrat

Materijal prevlake može biti prenesen od izvora do substrata kroz različite radne medije: vakuum, plin i plazmu, što je već napomenuto u prošlom poglavlju. Vakuum omogućuje regulaciju onečišćenja radnog medija u komori za prevlačenje u svim željenim omjerima.

Plinovito okruženje može zagrijati energijske čestice i izazvati parno-faznu nukleaciju koja ovisi o gustoći plina. Pod okruženjem plazme, mnoge reaktivni materijali postaju termodinamički aktivniji, što ih, naravno, čini i kemijski aktivnijima [3].

Za dobru izvedbu PVD postupka potreban je visoki vakuum kako bi se izbjeglo sudaranje čestica materijala prevlake sa drugim česticama i time utjecalo na čistoću prevlake te efikasnost postupka. U praksi je poželjan iznos vakuuma oko $\sim 10^{-6}$ mbara. Ispareni materijal do substrata se može prenijeti također i kroz plin ili plazmu [2].

Na slici 6 je prikazana unutrašnjost komore tijekom PVD postupka u kojoj su obradci okruženi plazmom.



Slika 6: Prikaz unutrašnjosti komore u kojoj su obradci okruženi plazmom koja prenosi materijal prevlake [4]

2.3 Kondenzacija materijala prevlake i nastanak klica kristalizacije

Atomi materijala prevlake koji udaraju u površinu substrata u vakuumu mogu se reflektirati, ponovo ispariti ili kondenzirati na površini. Omjer atoma koji kondenziraju na površinu i onih koji udare u površinu naziva se *koeficijent naljepljivanja* (eng. Sticking coefficient). Koeficijent naljepljivanja u literaturi se označava simbolom S_e a iznosi od 1.00 (svi atomi su se prihvatili na površinu) do 0.00 (nijedan atom se nije prihvatio na površinu). Koeficijent naljepljivanja ovisi o mikrostrukтури, temperaturi i prekrivenosti površine substrata, te o kinetičkoj energiji udarajućih čestica [12].

Ponovno isparavanje zavisno je od energije spajanja atoma prevlake i površine substrata, temperature površine i toku pokretnih atoma. Atomi kondenziraju na površini substrata (i već nanosene prevlake) gubeći kinetičku energiju [3]:

- stvaranjem i kidanjem kemijskih veza sa površinskim atomima substrata;
- nalaženjem preferiranih mjesta za nukleaciju (defekti, nečistoće...);
- sudaranjem sa drugim površinskim atomima (iste vrste);
- sudaranjem ili reakcijom sa drugim apsorbiranim površinskim česticama i slojevima.

Kad atomi prevlake kondenziraju na površini substrata oni tvore *klice kristalizacije*. Klice rastu sakupljajući atome po površini substrata. Što je veća gustoća klica to je potrebno manje materijala prevlake kako bi se stvorio kontinuirani sloj. Osnovni način rasta klica prevlake je preko površine substrata koji se još naziva i „rast kvašenjem“. Također rast može biti i stvaranjem stupačaste mikrostrukture (tzv. rast „raskvašenjem“). Ukoliko se taloži visokom gustoćom neparivanih atoma, energija oslobođena iz materijala prevlake kondenzacijom može biti dovoljna za zagrijavanje substrata [3].

2.4 Stvaranje veza. Rast sloja

2.4.1 Stvaranje veza između prevlake i substrata

Materijal prevlake se može raširiti i reagirati sa substratom tvoreći *graničnu zonu*. Dio prevlake u graničnoj zoni značajan je za adheziju prevlake na substrat i svojstva prevlake.

Ispod granične zone nalazi se zona difuzije. U njoj nastaje postepena promjena sastava granične zone bez formiranja spojeva. Difuzijska zona nastaje kad materijal prevlake i substrata imaju jednaku topivost. Također na pojavu difuzijske zone utječu temperatura i vrijeme difuzije. Pojava difuzijske zone ispod PVD prevlake je vrlo česta kod metalnih sustava. U visokotemperaturnim procesima, materijal substrata može biti lošijih mehaničkih svojstava blizu zone difuzije.

Difuzija s kemijskim reakcijama stvara **zonu spojeva**. Nastali spojevi su vrlo često krhki s velikim zaostalim naprezanjima. Zaostala naprezanja u zoni spojeva nastaju zbog volumnih promjena pri stvaranju novih faza. Ta naprezanja mogu uzrokovati mikropukotine, i slaba mehanička svojstva ovog pod sloja prevlake. Zona spojeva omogućuje dobru adheziju, no ako je ta zona predebela, razvoj poroznosti i krhkih spojeva vodi do loše adhezije. Zona spojeva najčešća je u reaktivnim sustavima ili intermetalnim sustavima. Na pojavu i svojstva zone spojeva moguće je utjecati [3]:

- čišćenjem i pripremom površine substrata;
- promjenom temperature substrata i vremena taloženja;
- uvađanjem dodatne energije u površinsku zonu tijekom taloženja bombardiranjem ionima, laserskim grijanjem i dr.

2.4.2 Reaktivno taloženje prevlake

Reaktivno taloženje prevlake je formiranje sloja sastavljenog od spojeva koji mogu nastati zajedničkim taloženjem ili reakcijom nataloženih slojeva s plinovima u vakuumskoj komori. U općenitim slučajevima za niskotemperaturna taloženja, najbolja je situacija za reakcijsko taloženje ako je jedna komponenta prevlake kondenzirajuća, a druga plinovita, primjerice Ti i N₂ pri čemu uobičajeno nastaje sloj TiN. Ako su obje komponente prevlake

kondenzirajuće (npr. Ti i C) tada je za dobru reakciju najvažnija visoka temperatura substrata kako bi se pospješile reakcije nastanka prevlake.

Pri reaktivnom taloženju prevlaka, nataloženi materijal prevlake se kontinuirano sve više i više „ukopava“, pa je time vrijeme za kemijske reakcije ograničeno. Vjerojatnost za kemijsku reakciju rastućeg sloja ovisi o:

- temperaturi površine substrata,
- kemijskoj reaktivnosti elemenata,
- omjeru prijašnjih reakcija na površini,
- relativnim tokovima kondenzirajućih elemenata i dotoku plinova,
- adsorpciji kondenzirajućih elemenata prije „ukopavanja“,
- energiji elektrona potrebnoj za poticanje reakcije,
- zračenju fotona potrebnoj za poticanje fotokemijskih reakcija,
- energiji molekula plinova dovedenih na površinu substrata i prevlake.

Intermetalni spojevi nastaju od relativno elektropozitivnijih i elektronegativnijih metala koji se kemijski spajaju tvoreći spojeve jedinstvenog sastava i kristalne strukture. Takvi slojevi se najčešće postižu tako da se materijal prevlake nataloži na vruću površinu substrata kako bi atomi difundirali i reagirali sa površinskim slojem. Na taj način se mogu proizvesti korozijski vrlo postojani materijali.

2.4.3 Rast prevlake

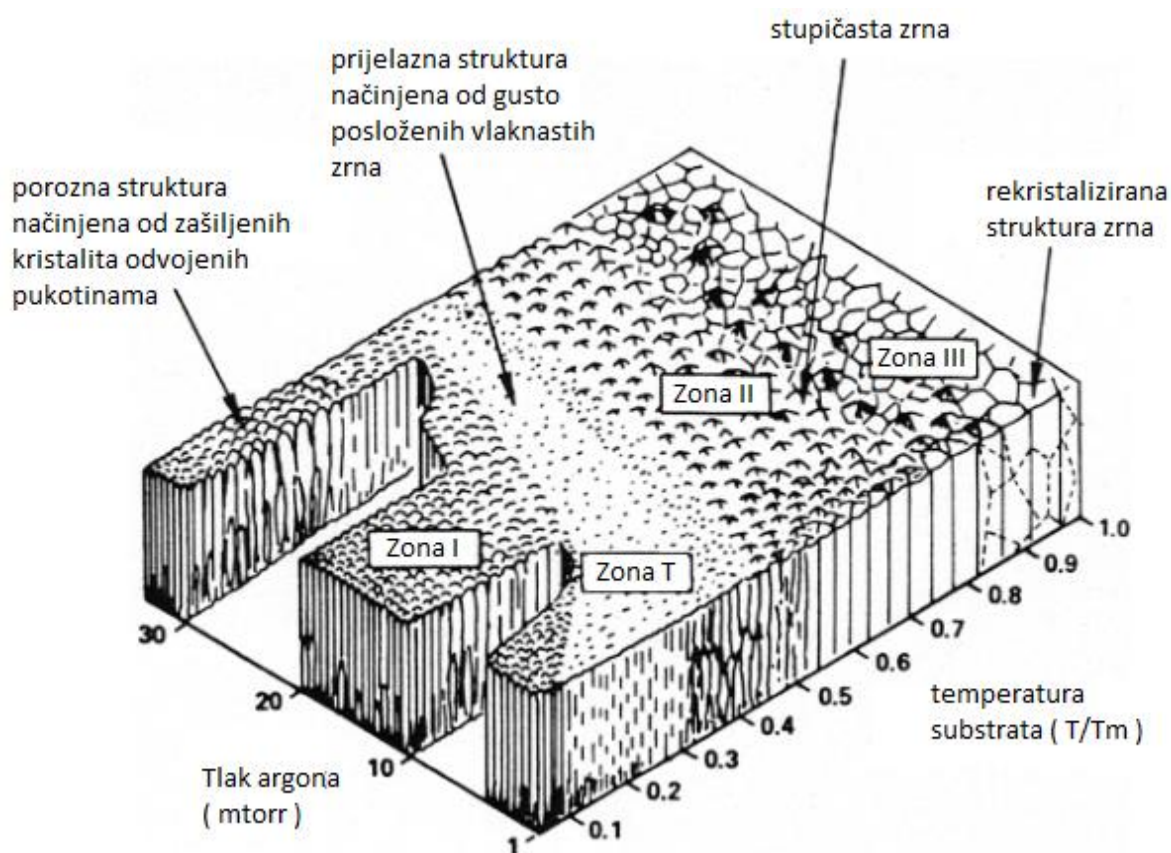
Prevlaka raste kontinuiranom nukleacijom atoma na već nataloženi sloj. Rast prevlake utječe na mnoga svojstva prevlake, kao što su gustoća, površinska hrapavost ili veličina zrna. Površinska hrapavost nastaje zbog toga što neke kristalne ravnine nastaju brže od drugih. Hrapavost nije jednaka na svim područjima. Drugačija je zbog ogrebotina, prijelaza, uključaka, onečišćenja i dr., što dovodi i do promjene svojstava površine. Promjene u mikrostrukтури mogu biti zbog utjecaja procesa koji nastaju nakon kondenzacije atoma, tijekom rasta sloja. Fizikalni i mikrostrukturni procesi koji mijenjaju svojstva prevlake jesu slijedeći [3]:

- stvaranje defekata u kristalnoj rešetki kao i spajanje praznina;
- rekristalizacija i rast zrna;
- precipitacija faza;
- kemijske reakcije zajednički nataloženih vrsta;
- unašanje naprezanja žarenjem.

Morfologija nataložene prevlake kao i mikrostruktura, mogu se mijenjati tijekom rasta. Metode koje mijenjaju rast PVD prevlake mogu biti kontinuirane ili periodičke [3]:

- grijanje površine prevlake laserskim snopom,
- zajedničko taloženje kemijskih elemenata koji čine slitinu,
- reakcija sa plinovima koje okružuju nanoseni sloj,
- promjena kuta upada atoma prevlake,
- mehanički lom prevlake,
- promjene stupnja taloženja,
- promjena tlaka plina,
- Bombardiranje prevlake krupnijim česticama.

Na slici 7 je prikazan Thornton-ov „strukturno-zonski“ model (eng. SZM, Structure-Zone Model), koji detaljno opisuje morfologiju nataložene prevlake.



Slika 7: Thornton-ov "strukturno-zonski" model s osnovnim zonama rasta prevlake [3]

U zoni "I" Thornton-ovog modela između stvorenih stupića postoje otvorene granice koje su posljedica zasjenjenja površine ogrebotinama, risevima i sl. preprekama struji naparivanog materijala prevlake. Takva morfologija uzrokuje nastanak tzv. „mahovinastog“ oblika površine prevlake. Razvoj stupičaste morfologije prevlake nastaje vrlo rano u procesu nanošenja, kad je sloj debljine oko 100 nm. U zoni "T" Thornton-ovog modela prevlaka ima vlaknastu morfologiju. Zona "T" smatra se prijelaznom zonom između zone "I" i zone "II". Uzrok pojave zone "T" je bombardiranje reflektiranim visokoenergetskim neutralnim česticama s mete pri niskim tlakovima. U zoni "II" dominira difuzija atoma u površinu prevlake. Površinska difuzija tijekom taloženja omogućuje zgušnjavanje granica između šiljaka, te se svojstva sloja ujednačavaju. U zoni "III" Thornton-ovog modela difuzija u substrat omogućuje rekristalizaciju, rast zrna i povećanje gustoće prevlake [3].

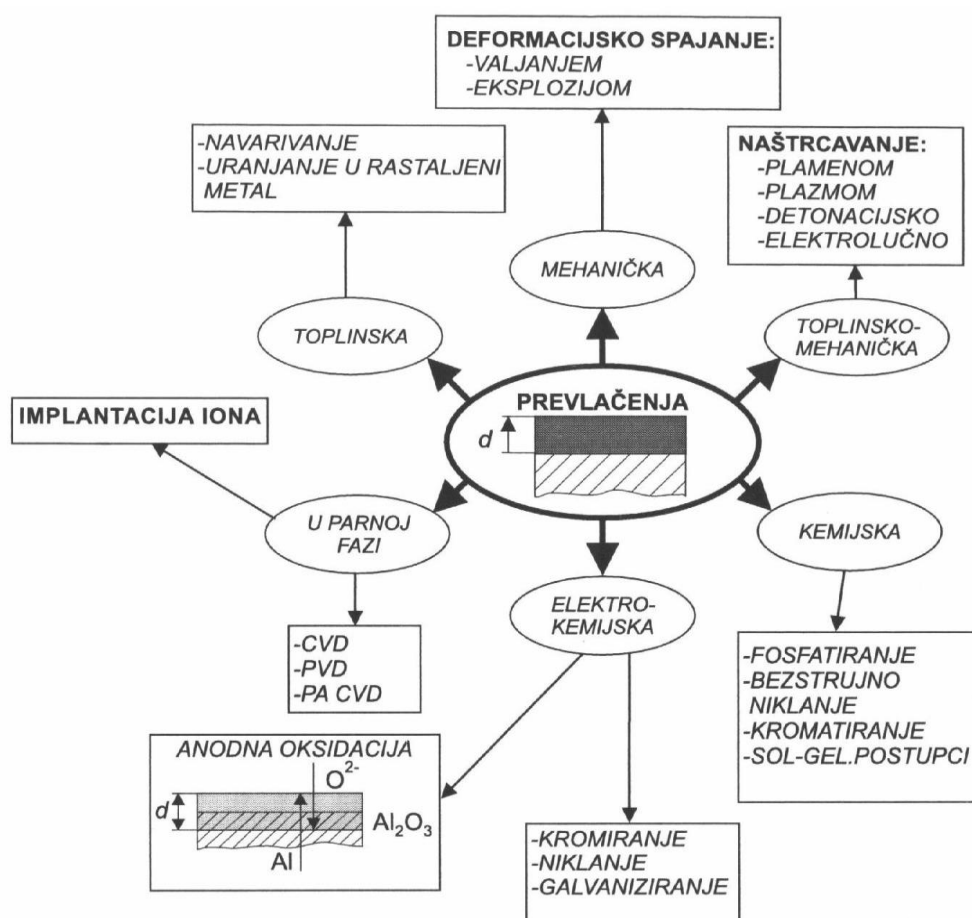
2.4.4 Obrada prevlake nakon taloženja

Grijanje nakon taloženja prevlake može se obavljati u peći, te u krajnjim slučajevima sloj se može potpuno rastaliti kako bi se „poravnala“ površina. To grijanje može uzrokovati pojavu napetosti zbog razlike u koeficijentima toplinskog rastezanja između substrata i prevlake. No, ipak, grijanje služi kako bi se ta naprezanja uklonila kao i defekti u strukturi prevlake. Također, grijanje može služiti i za promjenu veličine zrna ili mikrostrukturne fazne pretvorbe [3].

PVD prevlake nakon nanošenja, mogu biti podvrgnute i kemijskim ili elektrokemijskim obradama kako bi se promijenio materijal čitave prevlake ili samo nekih podslojeva prevlake. Također se kemijskim postupcima mogu popunjavati pore u prevlaci (poroznost je u većini slučajeva loše svojstvo slojeva) čime se postiže i veća otpornost na trošenje, smanjenje koeficijenta trenja i dr.

3. Pregled suvremenih PVD postupaka

Podjela i klasifikacija postupaka prevlačenja i modificiranja površina uobičajeno se provodi na osnovi fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa koji se odvijaju pri izvedbi postupka. Osnovna podjela je podjela na postupke modificiranja i na postupke prevlačenja površina [1]. Kod postupaka prevlačenja površinski sloj (prevlaka) nastaje na polaznoj površini, što je prikazano na slici 8 kao i osnovni postupci prevlačenja:



Slika 8: Postupci prevlačenja površina podjeljeni prema fizikalnim i kemijskim zakonitostima procesa [1]

Zbog vrlo brzog razvoja tehnike i tehnologija su se iz relativno jednostavnog prevlačenja površina prevlakama u vakuumu razvili mnogobrojne varijante PVD postupaka. Primjerice razvoj novih materijala omogućio je ostvarivanje ultravisokog vakuuma, kao i tanje stjenke uređaja koje osiguravaju veću energetska učinkovitost. Razvoj elektrotehničkih

sustava povećao je mogućnosti rada s promjenom parametara kao što je impulsna promjena jakosti struje, rad s visokim naponima i velikim iznosima struje u plazmi ioniziranih plinova i sl. Razvoj elektroničkih sustava omogućio je bolju regulaciju i vođenje procesa primjenom mikrokontrolera, računala, te preciznih i jednostavnih osjetila (senzora). Razvoj uređaja bez kojih bi postupak bio nemoguć kao što su pumpe, grijači, generatori plazme [4]. Uz to, PVD postupci su postali ekološki puno prihvatljiviji što je u suvremeno doba vrlo važna karakteristika za ostvarivanje filozofije održivog razvoja.

Sve navedeno dovelo je do razvoja mnogih vrsta i varijanti PVD postupaka. Međutim, nije ostvaren takav postupak, kao ni uređaj, koji bi mogao davati povoljne rezultate za sve željene vrste prevlaka kao ni za prevlačenje svih vrsta materijala. Upravo zato ovo poglavlje opisuje nekoliko različitih vrsta postupaka koji su po principu PVD postupci, ali se razlikuju u nekoliko fizikalnih osnova. Prva i glavna podjela PVD postupaka je podjela na postupke **isparavanjem** i postupke **raspršivanjem**.

3.1 PVD postupci prevlačenja s isparavanjem materijala prevlake

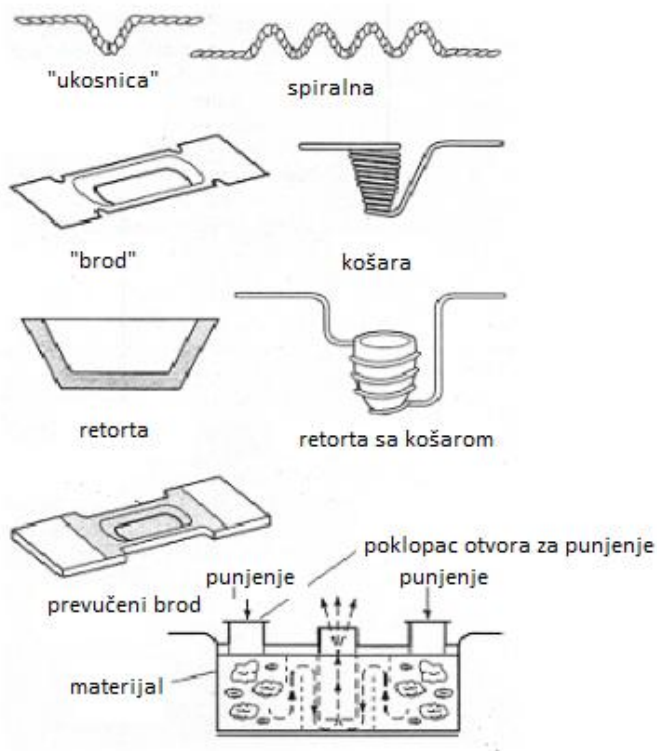
U drugom poglavlju opisan je fizikalni princip postupaka kod kojih je materijal prevlaka dobiven zagrijavanjem i isparavanjem u vakuumu. Dakle, možemo zaključiti da su to vakuumski postupci gdje je tlak u vakuumskoj komori od 10^{-5} do 10^{-9} mbar. Kako bi bila dosegnuta najveća brzina taloženja materijala prevlake, njegova temperatura treba biti jednaka temperaturi pri kojoj je tlak pare nanošenog materijala jednak ili veći od 10^{-2} mbar. Pri tom tlaku neki materijali prevlake isparavaju (kao što su Al i Cu), neki sublimiraju (Cr i C), a neki ga dosežu blizu temperature tališta, pa mogu ili sublimirati ili ispariti (Ti) [2].

Zagrijavanje materijala prevlake može se postići na sljedećih nekoliko načina:

- električnim otporom,
- elektronskim snopom,
- induciranje vrtložnih struja (indukcijsko grijanje),
- laserskim snopom,
- električnim lukom.

3.1.1 PVD postupak s elektrootpornim grijanjem materijala prevlake

Materijal prevlake se u najvećem broju slučajeva grije i isparuje električnim otporom. Za elektro-otporne grijače najbolji su W, Ta, Mo, i grafit (C). Za njih je potreban izvor napajanja niskog napona (do 10 V) i vrlo visoke jakosti izmjenične struje (od nekoliko stotina ampera). Pri konstruiranju takvih izvora materijala prevlake obavezno treba uzeti u obzir i toplinsko širenje materijala koje uzrokuje pomicanje dijelova isparivača. Obično se stezaljke, koje drže materijal prevlake, trebaju hladiti vodom kako bi osigurale konstantnu silu stezanja. Na slici 9 prikazani su neki dijelovi uobičajenih žarnih niti i uobičajeni oblici izvora materijala prevlake grijani električnim otporom.



Slika 9: Uobičajeni oblici žarnih niti i izvora materijala prevlake grijanih električnim otporom [3]

Izvori materijala prevlake prikazani na slici 9 obično djeluju na potencijalima koji nisu puno viši od potencijala uzemljenja. No, ako se koriste veći naponi, žarna nit treba biti obavezno izolirana. Na slici 10 su prikazani držači materijala prevlake, vatrostralne posudice i žarne niti u industrijskoj primjeni.



Slika 10: Ladice, vatrostralne posudice i žarne niti u industrijskoj primjeni [6]

Nedostaci PVD postupka s elektrootpornim grijanjem materijala prevlake u praksi su u tome što je komplicirano izvesti preciznu kontrolu temperature u komori, a moguće je i nastanak slitina materijala žarne niti i isparenih materijala (npr. ispareni Al sa W držača materijala) [6].

Na slici 11 je prikazan uređaj Zavoda za kemiju, Sveučilišta u Georgiji, SAD, sa dva izvora materijala prevlake s elektrootpornim grijanjem i mogućnosti grijanja izvora materijala prevlake do 1000 °C.



Slika 11: Uređaj sa dva izvora materijala prevlake sa elektrootpornim grijanjem Zavoda za kemiju, Sveučilišta u Georgiji [7]

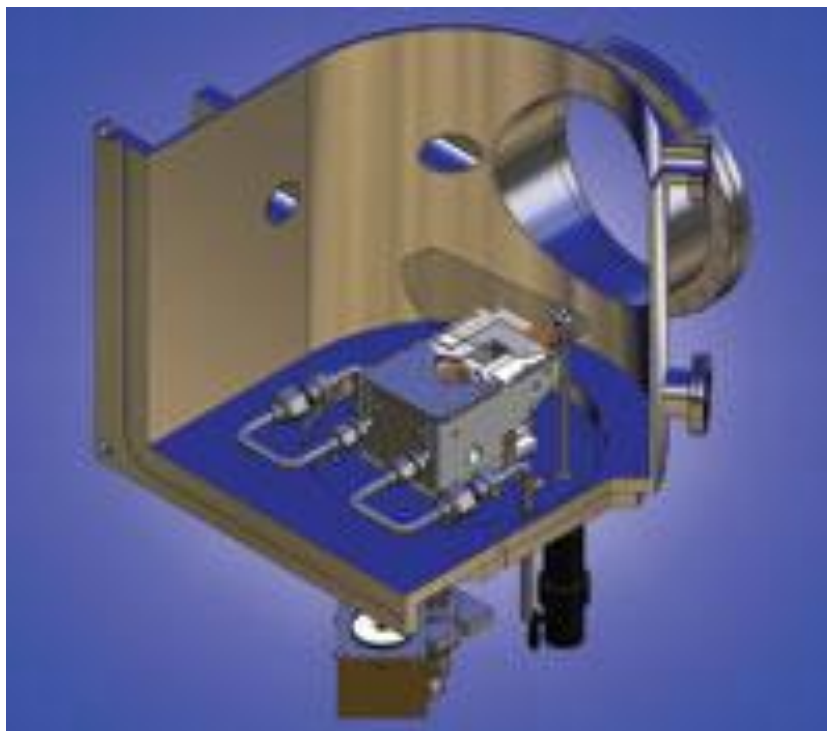
3.1.2 PVD postupak s grijanjem materijala prevlake snopom elektrona

Princip grijanja elektronskim snopom sastoji se u bombardiranju površine materijala za isparavanje termoelektronički oslobođenim ionima iz žarne niti. Rasipanje visoke energije i stvaranje velike jakosti struje snopa, uzrokuje zagrijavanje materijala prevlake i njegovo isparavanje na prikladnom tlaku metalnih para [6].

PVD postupak s grijanjem materijala prevlake snopom elektrona je primjeren za nanašanje slojeva binarnih nitrida, karbida i karbonitrida. Površine slojeva su vrlo glatke pa hrapavost obradaka ostaje nepromjenjiva. Postupak se sastoji od tri koraka [2]:

1. Korak: zagrijavanje osnovnog materijala i izdvajanje vlage iz sustava
2. Korak: ionsko čišćenje (eng. Etching) osnovnog materijala spajanjem istog na negativni potencijal koji ubrzava ione argona iz plazme prema podlozi. Ioni tada raspršuju nečistoće na površini materijala koji se prevlači
3. Korak: nanošenje prevlake; elektroni iz plazme bombardiraju materijal prevlake, isparuju ga, a pare metalne komponente prevlake kondenziraju na substratu. U komoru se uvodi reaktivni plin (npr. N_2) i tada se substrat (obradak) spaja na negativni potencijal kako bi se prema njemu usmjerili ioni prevlake.

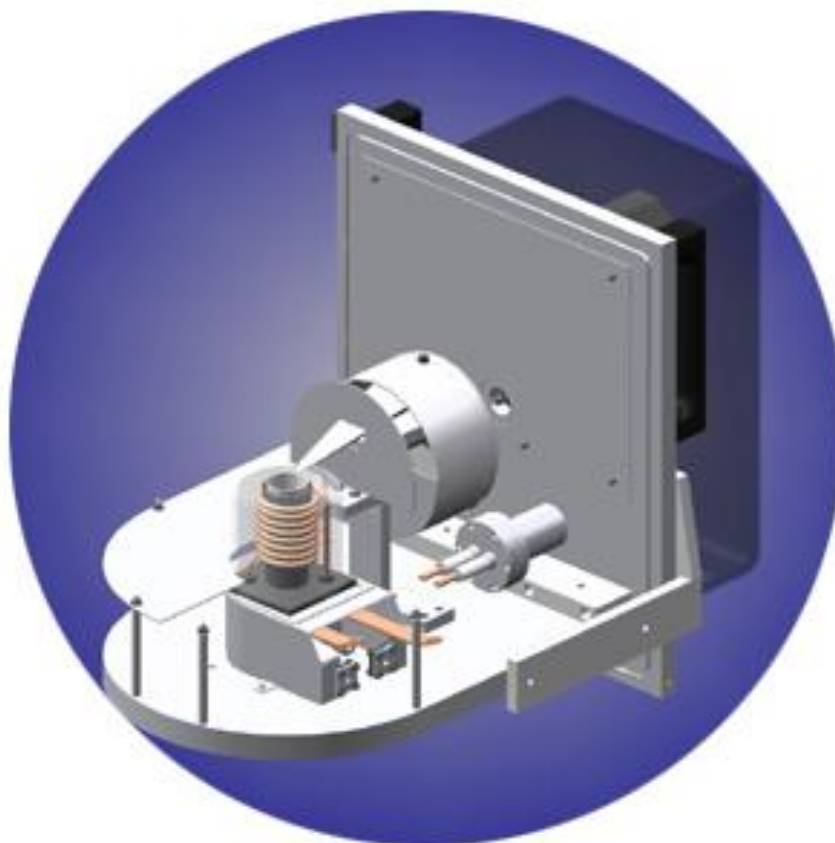
Pištolji za snopove elektrona uobičajeno koriste snage od 10 do 50 kW te se tim visokoenergetskim pištoljima može postići brzine taloženja prevlaka $\sim 50 \mu\text{m/s}$. U mnogim primjenama, snop elektrona je preusmjeren prema kutovima većim od 180° kako bi se izbjeglo taloženje materijala na žareću nit. Snop može biti i preusmjeren u obliku mreže kako bi se zagrijavala veća područja površine mete. Također, pištolji za snop elektrona mogu imati i više „džepova“ koji sadrže materijal prevlake, pa preusmjeravanjem zrake ili pomicanjem retorte mogu se isparavati više materijala od jednom primjenom jedne zrake. Pištolji elektronskih snopova rijetko se koriste u okruženju plazme jer je moguća erozija žareće niti pozitivnim ionima plazme [3]. Slika 12 prikazuje izgled pištolja snopa elektrona za industrijsku primjenu.



Slika 12: Shematski prikaz industrijskog pištolja sa snopom elektrona [6]

3.1.3 PVD postupak s isparavanjem materijala prevlake indukcijskim grijanjem

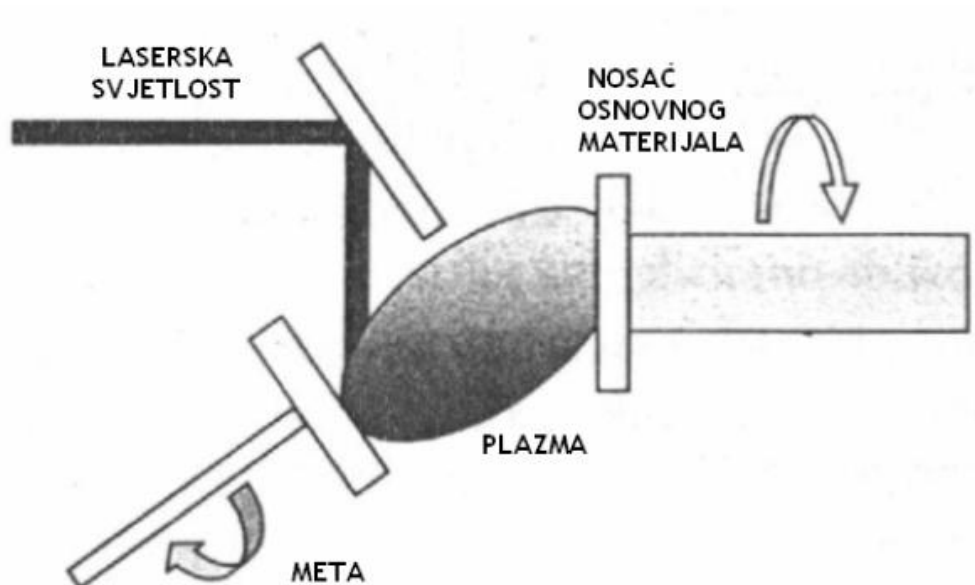
U postupku indukcijskog zagrijavanja induciraju se vrtložne struje u električki dobro vodljivim materijalima kao što su metali ili ugljik. Induktor može grijati direktno materijal prevlake ili posudu koja sadrži materijal prevlake. Ova metoda grijanja se koristi pri isparivanju Al iz BN/TiB₂ retorti, za stupnjeve taloženja Al od 12 nm/s [3]. Na slici 13 prikazani su osnovni dijelovi isparivača materijala prevlake grijanog u induktoru.



Slika 13: Isparivač materijala prevlake sa indukcijskim grijanjem [6]

3.1.4 PVD postupak s grijanjem i isparivanjem materijala prevlake impulsnim laserskim snopom

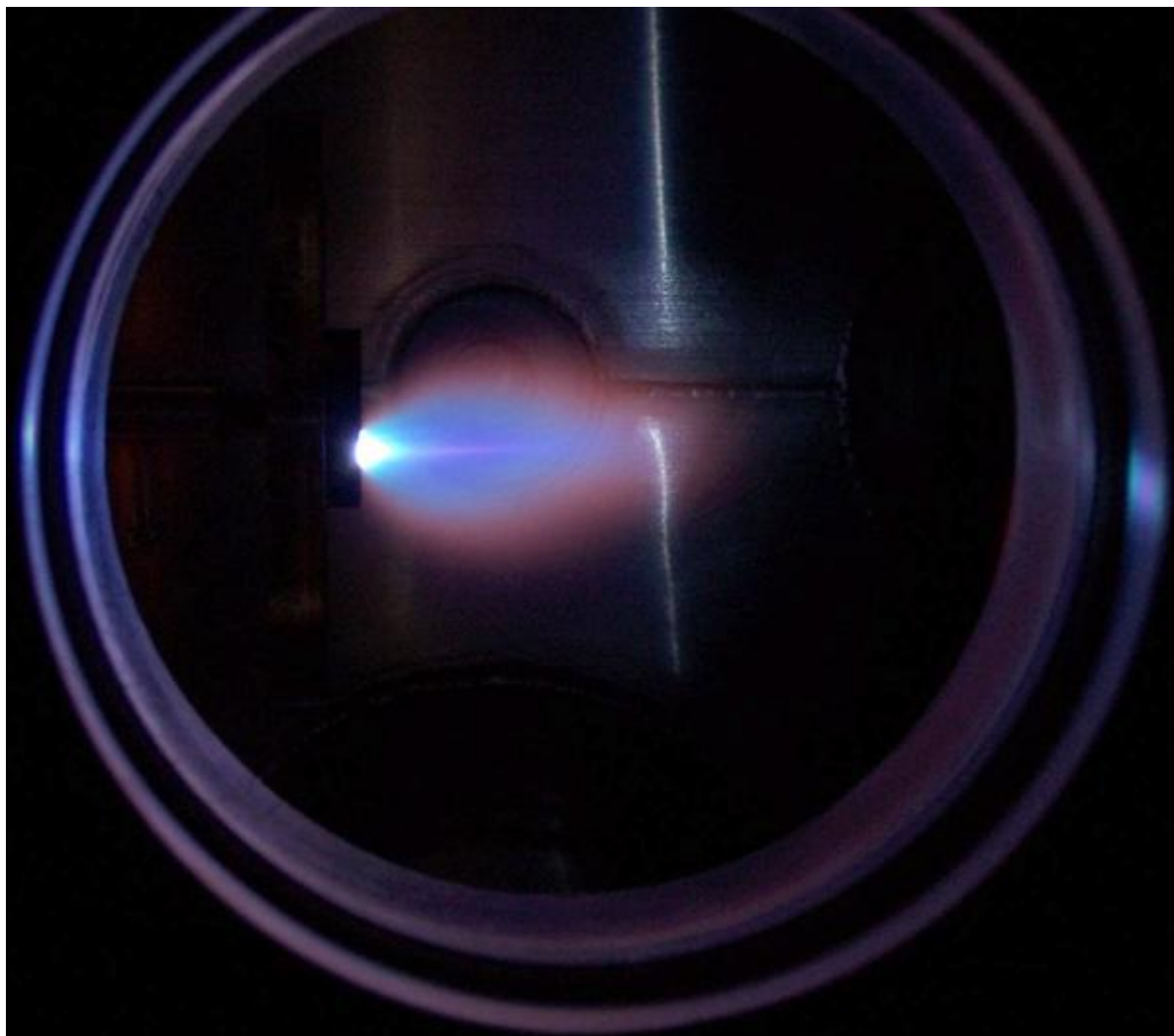
Osnova postupka laserskog impulsnog nanošenja prevlaka je isparavanje materijala mete s impulsima kratkovalne laserske svjetlosti. Postupak se u literaturi naziva i taloženje laserskim razlaganjem (eng. LAD, Laser Ablation Deposition). Ovim postupkom se tanke prevlake mogu nanositi pri parcijalnim tlakovima reaktivnog plina od čak 1 mbar, za razliku od postupaka elektronskim snopom gdje ti tlakovi ne smiju biti veći od 10^{-4} mbar. Shema uređaja za postupak laserskog impulsnog nanošenja prevlake prikazan je na slici 14.



Slika 14: Shema uređaja za PVD postupak pulsnog laserskog nanošenja prevlake [2]

Za ovaj postupak uobičajeno se koriste Nd: YAG (itrij-aluminij-garnet) ili argon-florid laseri. Nd:YAG laseri daju impulse frekvencije od 5Hz i valne duljine 5 ns sa energijom od 1 J/pulsu, a argon-floridni laseri daju impulse frekvencije 50 Hz, valne duljine 20 ns i energije 300nJ/pulsu [3].

Isparavanje laserom također može biti sa istovremenim bombardiranjem ionima. Ta tehnika se koristi za taloženje brojnih materijala kao što su visokokvalitetni, visokotemperaturni supervodički oksidni slojevi i to pri niskim temperaturama substrata [3]. PVD postupak laserskim isparavanjem materijala prevlake je prikladan za nanašanje prevlaka kompleksnih spojeva kao što su biokompatibilni kalcijevi hidroksidi te slitine metala koji imaju vrlo različita svojstva. Ispareni materijal ulazi u vakuumsku komoru u obliku pera kako je to prikazano na slici 15.

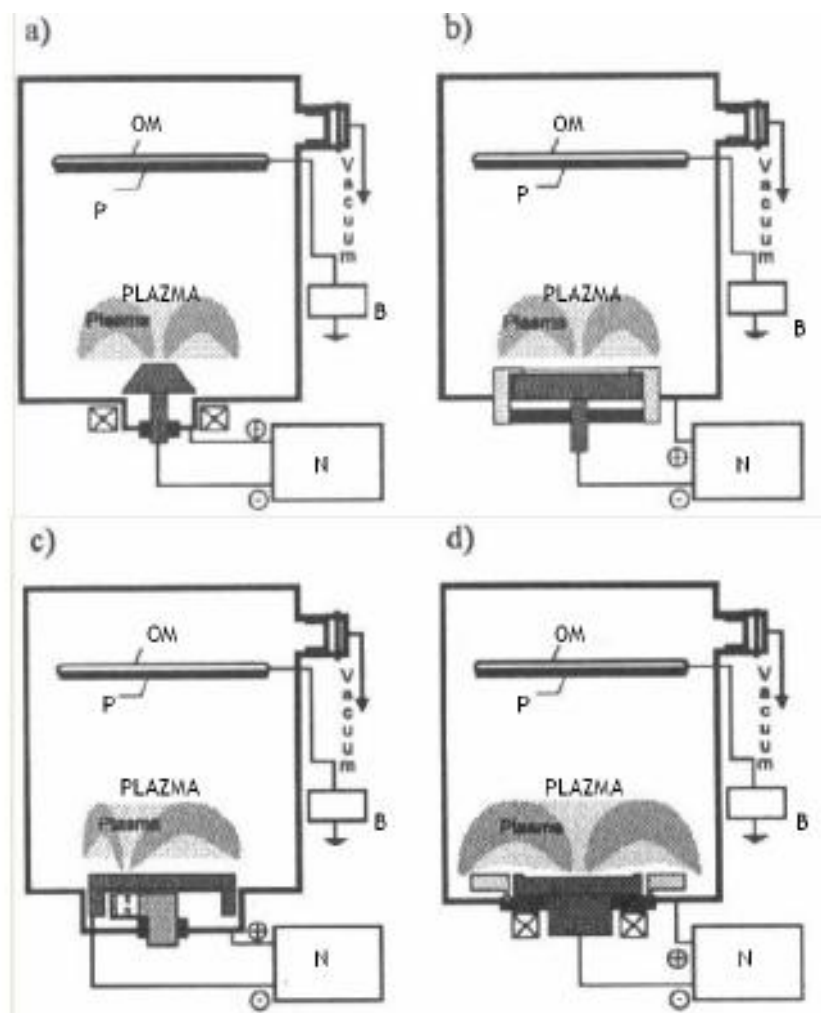


Slika 15: Ispareni materijal u obliku pera kod PVD postupka laserskog zagrijavanja materijala prevlake [5]

Postupak grijanja materijala prevlake impulsnim laserskim snopom se vrlo brzo počeo koristiti u PVD postupcima nakon što je prvi put izvedeno taloženje $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ prevlake (Dijkkamp i Venkatesan, 1987.) visokotemperaturnog supervodičkog materijala. Od tada se postupak grijanja materijala prevlake impulsnim laserskim snopom koristi za isparivanje visokokvalitetnih kristalnih prevlaka. Postupkom se mogu nanašati prevlake od oksidne keramike, nitridi, višeslojne metalne prevlake te taloženje prevlaka spojeva sa kompleksnim stehiometrijskim omjerima [5].

3.1.5 PVD postupak s isparavanjem materijala prevlake katodnim lukom u vakuumu

Isparavanje materijala prevlake katodnim lukom u vakuumu je jedna od dodatnih tehnika isparavanja koja se izvorno koristila za isparavanje ugljika u vakuumu. Isparavanje materijala prevlake u vakuumu se pojavljuje kad električni luk, velike jakosti struje i niskog napona, prolazi između usko odvojenih elektroda te se tako stvara plazma isparenog materijala. Uspostavom luka površina katode zasvijetli u obliku „svjetleće pjeg“e. Katodna pjega je promjera nekoliko μm pa najviše do 1 mm i pomiče se po površini katode. U periodu 5 do 40 ns katodna pjega nestane i pojavi se druga ili više novih u neposrednoj blizini. Na slici 16 prikazane su četiri različite izvedbe sustava za PVD postupak isparavanja materijala prevlake katodnim lukom:

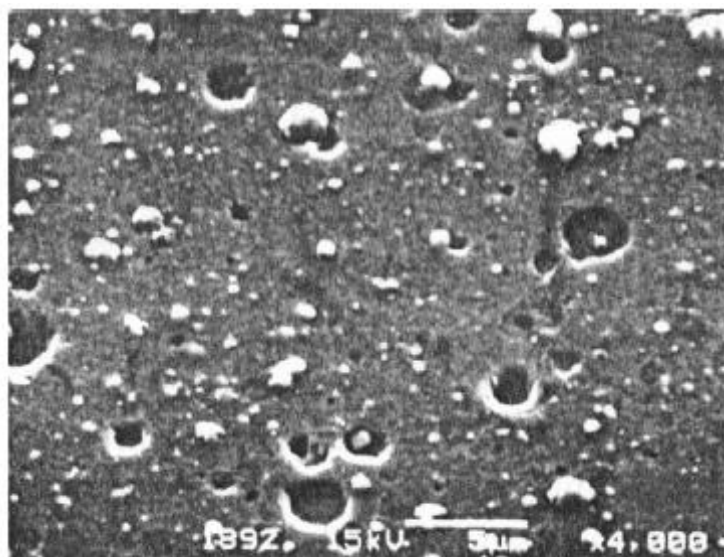


Slika 16: Shematski prikaz četiri osnovne izvedbe suustava za PVD postupak isparavanja materijala prevlake katodnim lukom: a) elektrostatički, b) elektromagnetski, c) elektromagnetski s pomičnim magnetima, c) elektrostatičko-elektromagnetski [2]

Čitava energija katodnog luka se ne potroši samo na zagrijavanje mete, već je uobičajeno raspodijeljena kako slijedi:

- zagrijavanje mete, 34%
- kinetička energija iona, 23%
- emisija elektrona, 21%
- preostala energija se potroši na kinetičku energiju elektrona, ionizacijske procese ta isparavanje atoma i molekule.

Pri isparavanju materijala prevlake katodnim lukom, iz katodne pjege izlaze makročestice katodnog materijala promjera od 0.1 do 100 μm . Ta pojava je izuzetno nepoželjna jer povećava hrapavost prevlake. Izgled kapljičaste mikrostrukture prikazan je na slici 17:

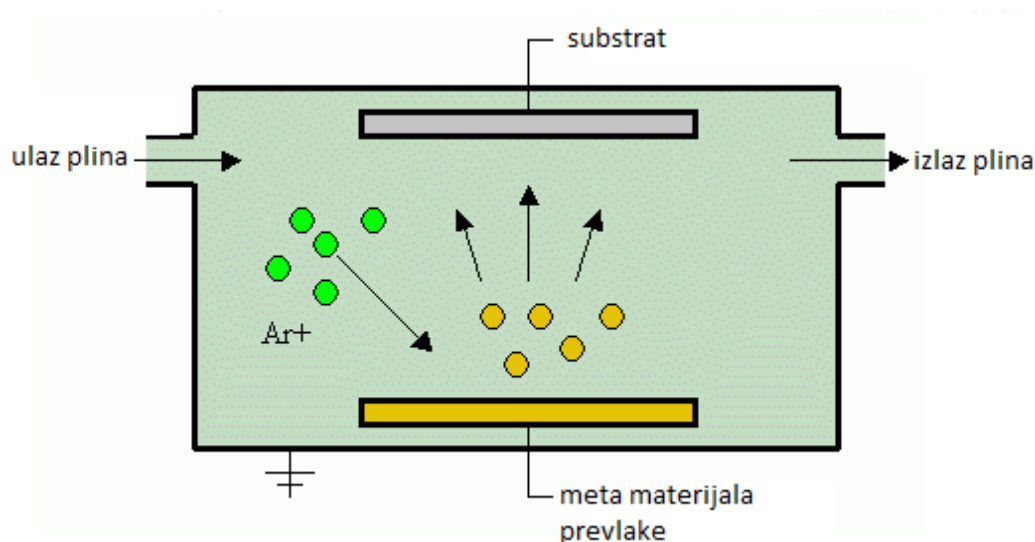


Slika 17: Izgled kapljičaste strukture prevlake pri PVD postupku isparavanja materijala prevlake katodnim lukom [2]

Prednost ovog postupka je visoki stupanj ionizacije isparenih atoma i njihova visoka energija što daje vrlo jaku adheziju prevlake na površinu substrata.

3.2 PVD postupci raspršivanjem materijala prevlake

Raspršivanje (eng. Sputtering) materijala prevlake je, kao što je opisano u drugom poglavlju, netoplini proces isparavanja materijala prevlake pri kojem su čestice materijala fizički izbijene iz površine. Dakle, raspršivanje materijala otklanja atome/molekule sa površine mete stvarajući od njih plinsku fazu iz koje kondenziraju na drugu površinu. Temeljni postupak bio je izveden tako da je između dva paralelna diska pušten napon visoke voltaže. Katoda, koju je činila meta, i anoda, koju je činio substrat, bile su ugrađene razmaknute svega nekoliko centimetara. Između elektroda pušten je inertni plin tlaka od 0,13 do 13 Pa, te je stvorena plazma sa podjednakom koncentracijom elektrona i iona. Osnovni princip i proces izbijanja čestica prikazan je na slici 18:



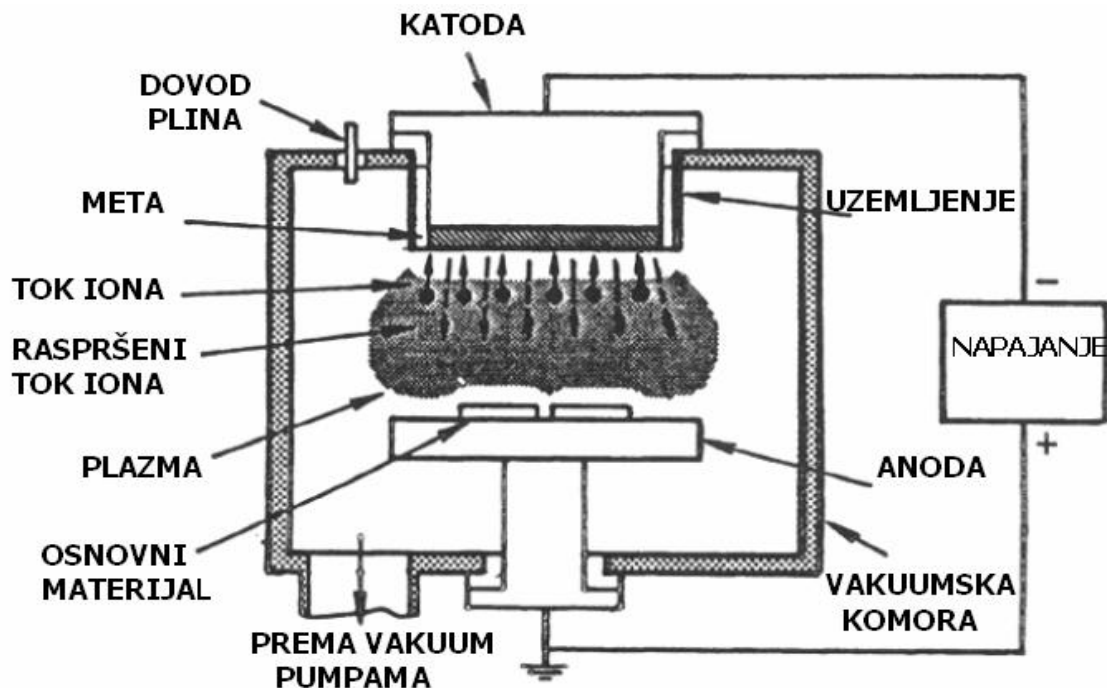
Slika 18: Osnovni fizikalni princip raspršivanja materijala prevlaka iz mete [5]

Pozitivni ioni plazme udaraju u metu i visokom energijom izbijaju atome s njene površine. Od otkrića raspršivanja materijala (W.R. Grove) 50.-ih godina 19. Stoljeća razvile su se mnoge metode raspršivanja za taloženje mnogobrojnih materijala. Ovo poglavlje opisivat će neke od spomenutih metoda [6].

3.2.1 PVD postupak raspršivanja materijala prevlake planarnom diodom

Tehnika raspršivanja materijala prevlake diodom jedan je od najstarijih postupaka. Plazma istosmjerne diode se može stvoriti sa relativno velikim potencijalom (od 300 do 5000 V) između katode i anode sa prisutnošću plina tlaka 10 do 500 μ bar. Pod visokim potencijalom, atomi plina postaju ionizirani i prolaze kroz plazmu [3].

Na slici 19 prikazan je shematski prikaz djelovanja raspršivanja materijala prevlake planarnom diodom.



Slika 19: Shematski prikaz PVD postupka aspršivanja materijala prevlake planarnom diodom [2]

Brzina taloženja prevlaka ovisi od sljedećih nekoliko faktora, a to su [2]:

- gustoća energije na površini mete,
- veličina erodirane površine,
- udaljenost meta – osnovni materijal,
- materijal prevlake,
- tlak plina.

U postupku raspršivanja materijala prevlake planarnom diodom težnja je postići maksimalnu gustoću energije, a da ne dolazi do pojave pukotina, sublimacije ili topljenja, a taj optimum se postiže adekvatnim hlađenjem mete. Na slici 20 prikazan je industrijski uređaj ("PVD 75", tvrtke K.J. Lesker) koji se, između ostalog, može se koristiti i za raspršivanje materijala prevlake planarnom diodom.



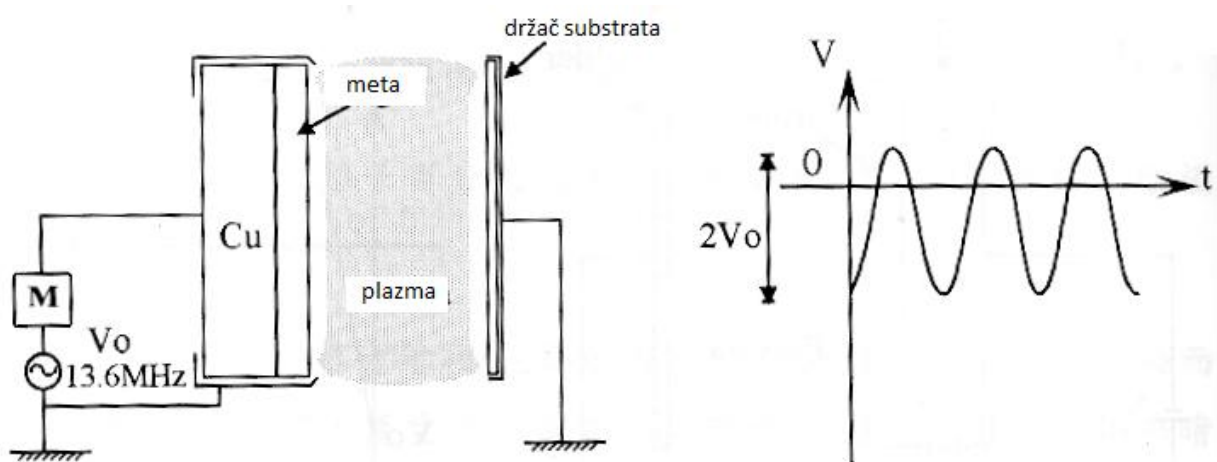
Slika 20: Uređaj za PVD postupak raspršivanja materijala prevlake planarnom diodom, model PVD 75, tvrtke Kurt J. Lesker [6]

Prednosti PVD postupka raspršivanja materijala prevlake planarnom diodom je u tome što je vrlo jednostavna primjena postupka te je moguće koristiti široku paletu materijala. Nedostaci su pritom sljedeći [2]:

- mala produktivnost postupka;
- veliko zagrijavanje substrata uslijed bombardiranja česticama;
- relativno mala površina taloženja materijala prevlake;
- pražnjenje neodrživo pri tlakovima manjim od 2.66 Pa.

3.2.2 PVD postupak radio-frekvencijskim raspršivanjem materijala prevlake

Uporaba oscilirajućeg radio-frekvencijskog (r-f) izvora energije za dobivanje plazme nudi nekoliko prednosti pred raspršivanjem materijala prevlake diodom. Pošto je frekvencija oscilacija veća od oko 50 kHz, više nije potrebno da obje elektrode budu vodiči. Tada elektrode mogu biti spregnute impedancijom. Na slici 21 je prikazan princip r-f raspršivanja materijala prevlake:



Slika 21: Fizikalni princip PVD postupka radio-frekvencijskog raspršivanja materijala prevlake [5]

Dodatna prednost korištenja visokih frekvencija je ta da elektroni u zoni negativnog sjaja imaju dovoljnu energiju da ioniziraju atome plina. Stoga, broj elektrona potrebnih za održavanjem pražnjenja je znatno manji što znači da što se koriste manji tlakovi, pa je i onečišćavanje slojeva ili kontaminacija mnogo manja. Primjena radio-frekvencijskog raspršivanja materijala prevlake je vrlo široka, a može se koristiti za taloženje metala, metalnih slitina oksida, nitrida i karbida [3].

Na slici 22 prikazan je uređaj za PVD postupak radio-frekvencijsko raspršivanje materijala prevlake tvrtke Anelva model: SPF-332H koji za materijal mete koristi Si, SiO₂ i TiO₂.



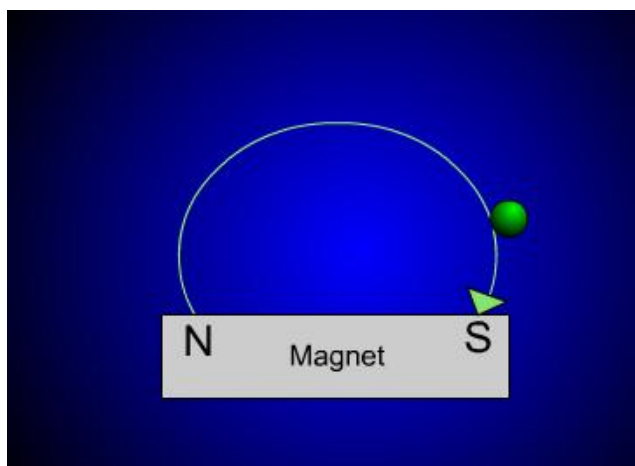
Slika 22: Uređaj za PVD postupak r-f raspršivanja materijala mete tvrtke Anelva, model SPF-332H [7]

Uređaj koristi radio-frekvencijski izvor maksimalne snage 600 W, te može zagrijavati substrat do 300 °C. Procesni plinovi koji se koriste u ovom uređaju su N₂, Ar i O₂. Koristi se za taloženje prevlaka materijala sa dielektričnim svojstvima.

Prednost PVD postupka radio-frekvencijskog raspršivanja materijala prevlake je što se mogu nanašati izolatori kao i gotovo svaki materijal te može se raditi pri niskim tlakovima, ali nažalost, zbog slabe toplinske vodljivosti izolirajućih materijala, male su brzine taloženja.

3.2.3 PVD postupak prevlačenja magnetskim raspršivanjem materijala prevlake

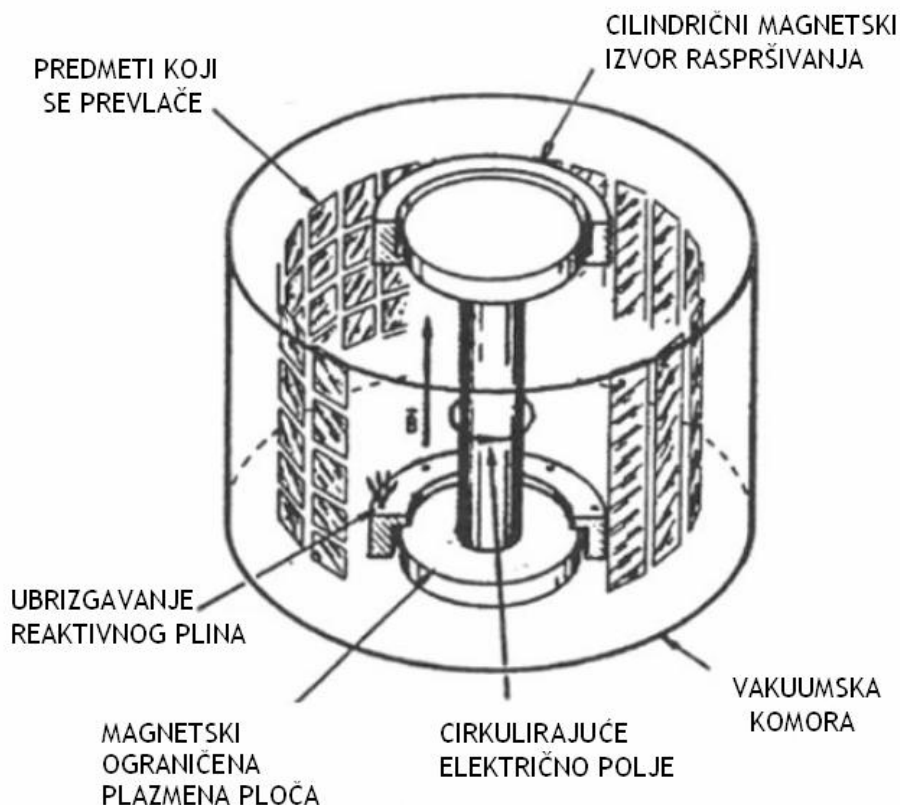
Postupak magnetskog raspršivanja materijala prevlake razlikuje se od drugih po tome što je veći dio djelovanja plazme ograničeno u području oko mete. To ograničavanje djelovanja plazme je postignuto jakim magnetskim poljima iznad površine mete koji preoblikuju putanje sekundarnih elektrona raspršenih iz mete u oblik spiralnih modela, tako da je veći dio energije sekundarnih elektrona utrošen u području blizu mete povećavajući ionizaciju, te s tim, uvelike poboljšavajući raspršivanje materijala prevlake i brzinu taloženja prevlake [3]. Na slici 23 prikazan je fizikalni princip zadržavanja sekundarnih elektrona u području mete pomoću magnetskog polja.



Slika 23: Fizikalni princip zadržavanja sekundarnih elektrona u području mete pomoću magnetskog polja [8]

Princip djelovanja postupka magnetskog raspršivanja materijala prevlake je da se na metu postavi negativni potencijal od oko -300V ili više. Negativni napon privlači ubrzane pozitivne ione ka meti. Općenito, kad pozitivni ion udara atome na površini čvrstog tijela dolazi do izmjene energije. Ako je ta energija, prenesena na kristalnu mrežu, veća od vezivne energije, oslobađaju se atomi koji dalje postepeno prenose ovu energiju, sudarima s ostalim česticama. Atom je izbijen ako je ta energija približno tri puta veća od vezivne energije [8].

Prema položaju magneta postoje nekoliko izvedbi postupka od kojih će biti opisani samo dva. To su cilindrični magnetski postupak i planarni magnetski postupak. Cilindrični magnetski postupak je vrlo dobar za stvaranje homogenih prevlaka na velikim površinama. Efikasan je kod prevlačenja predmeta složene geometrije. No nedostatak je ograničenje mete te teže izrada mete u odnosu na postupak raspršivanja planarnom diodom. Na slici 24 je shematski prikaz uređaja za cilindrični magnetski postupak.



Slika 24: Shematski prikaz uređaja za PVD postupak magnetskog raspršivanja materijala prevlake cilindričnim magnetskim postupkom [2]

Drugi postupak je planarni magnetski postupak. Temeljna razlika u odnosu na cilindrični magnetski postupak može se vidjeti iz slike 25.

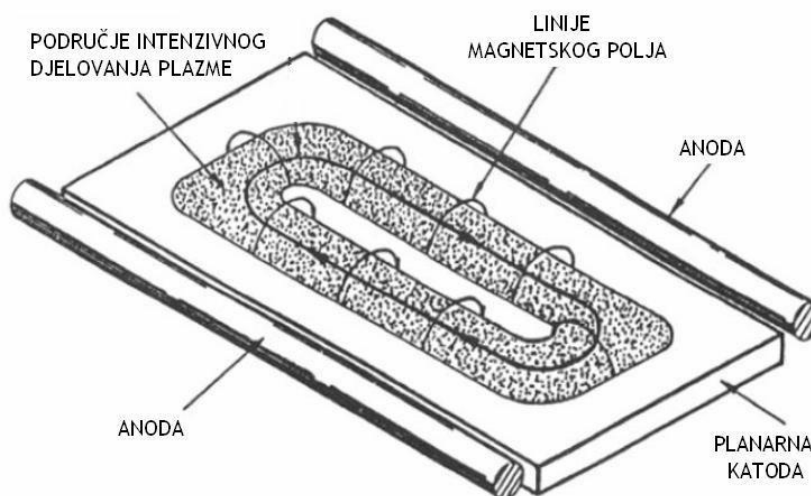
Zajednički se mogu navesti prednosti oba postupaka:

- povećane brzine taloženja,
- smanjeno raspršivanje sa substrata i zidova komore,
- smanjeno zagrijavanje substrata bombardiranjem elektronima,
- smanjeni tlak radnog plina,
- laka prilagodba za industrijsku upotrebu.

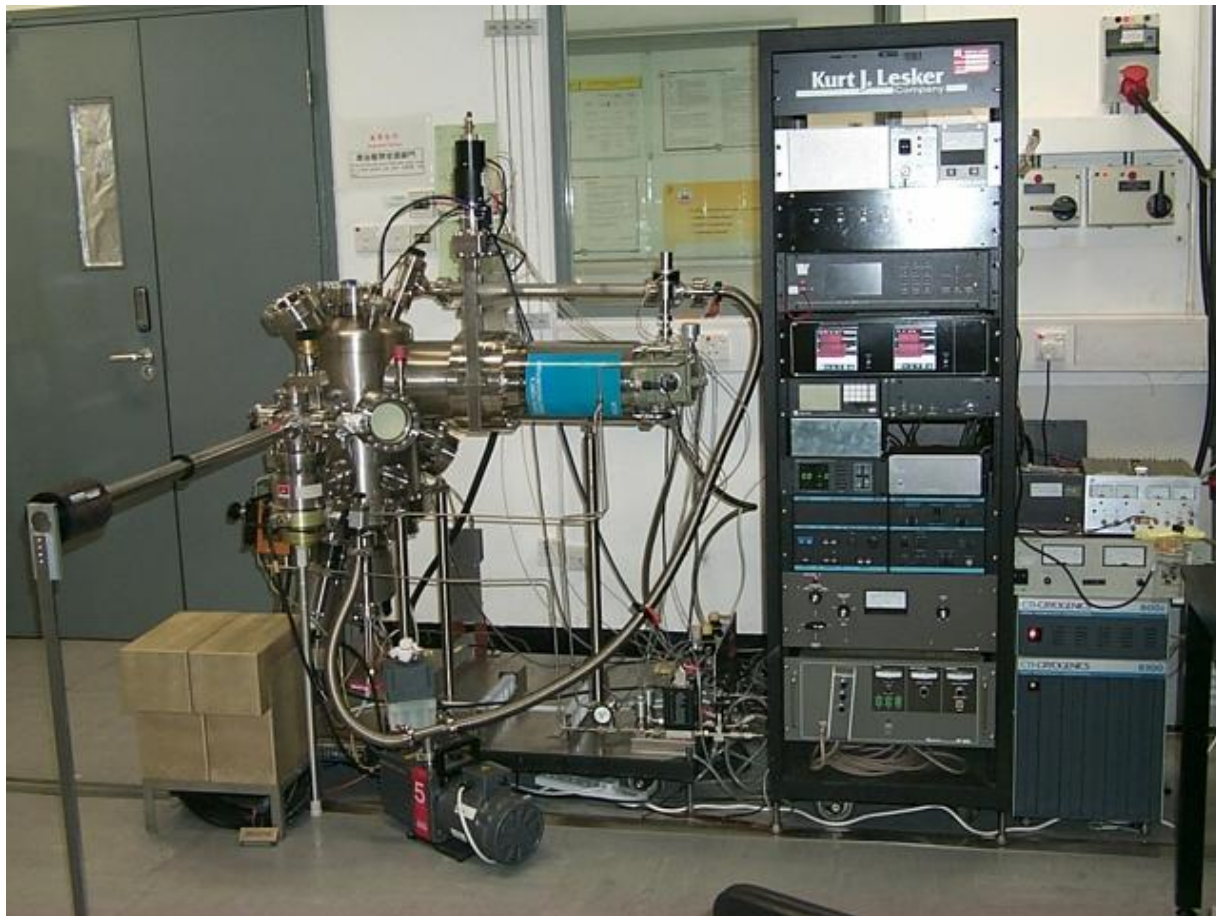
Nedostaci ovih postupaka su sljedeći [2]:

- iskoristivost mete ravnog oblika manja je od 40%,
- moguća je kružna raspodjela raspršenih atoma,
- zbog većeg razmaka mete i substrata manje je ionsko bombardiranje i bombardiranje elektronima što može dovesti do poroznosti slojeva,
- postoji svojstvena neujednačenost plazme zbog magnetskih polja

Na slici 26 je prikazan sustav za PVD postupak magnetskim raspršivanjem materijala prevlake tvrtke Kurt J. Lesker.



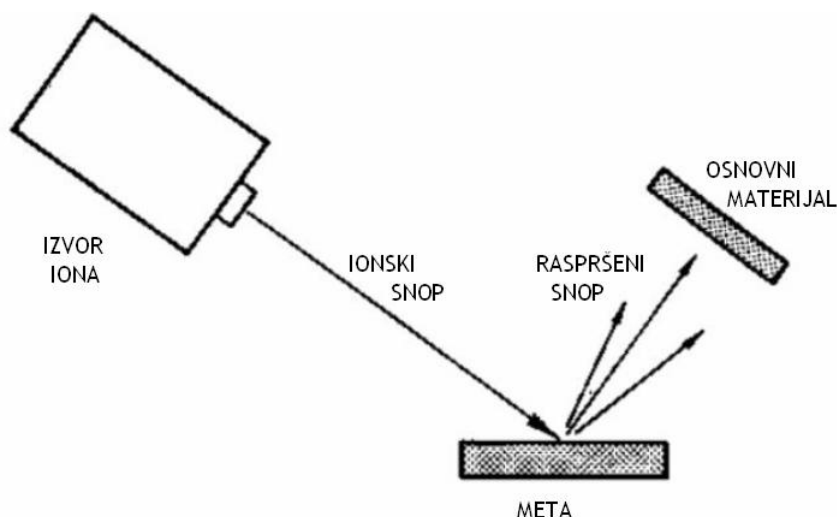
Slika 25: Shematski prikaz uređaja za PVD planarni magnetski postupak raspršivanja materijala prevlake [2]



Slika 26: Sustav za PVD postupak magnetskim raspršivanjem materijala prevlake tvrtke Kurt J. Lesker [6]

3.2.4 PVD postupak raspršivanja materijala prevlake ionskim snopom

Ionski snop vrlo visoke energije (stotine tisuća eV) se iz izvora usmjerava prema meti. Kao izvor snopa elektrona koristi se inertni ili reaktivni plin. Na slici 27 prikazan je shematski opis PVD postupak raspršivanja materijala prevlake ionskim snopom.



Slika 27: Shematski prikaz uređaja za PVD postupak raspršivanja materijala prevlake ionskim snopom [2]

Postupak prevlačenja raspršivnjem materijala prevlake ionskim snopom pokazuje prednost u odnosu na ostale PVD postupke u smanjenom toplinskom zračenju substrata, pa se njime mogu prevlačiti i obratci osjetljivi na visoke temperature. Omogućena je i lakša automatska regulacija postupka zbog manjih brzina taloženja nego kod, primjerice, prevlačenja postupkom magnetskog raspršivanja materijala prevlake. Smanjenje brzine taloženja daje mogućnost ujednačene debljine i svojstava kod prevlačenja ultratankim prevlakama. Na slici 28 je prikazan IBS/e sustav za raspršivanje i izjedanje materijala mete ionskim snopom.



Slika 28: IBS/e sustav za PVD postupak raspršivanja i izjedanja materijala prevlake ionskim snopom [9]

Sustav za postupak raspršivanja materijala prevlake snopom elektrona konstruiran je kako bi ujediniio prednosti ovog postupka te stvarao ultra-fine prevlake od bilo kojeg materijala. IBS/e sustav koristi veliku vakuumsku komoru sa visokovakuumskom turbo-molekularnom pumpom koja osigurava vakuum bez nečistoća. Može odjednom koristiti do četiri mete različitih materijala [9].

Postupak raspršivanja materijala prevlake ionskim snopom ostvaruje izvrsnu adheziju prevlake sa substratom. Koriste se vrlo niski tlakovi (0.13 Pa) što omogućuje veliku čistoću prevlake, te je manje zagrijavanje substrata jer nije u kontaktu s plazmom [2].

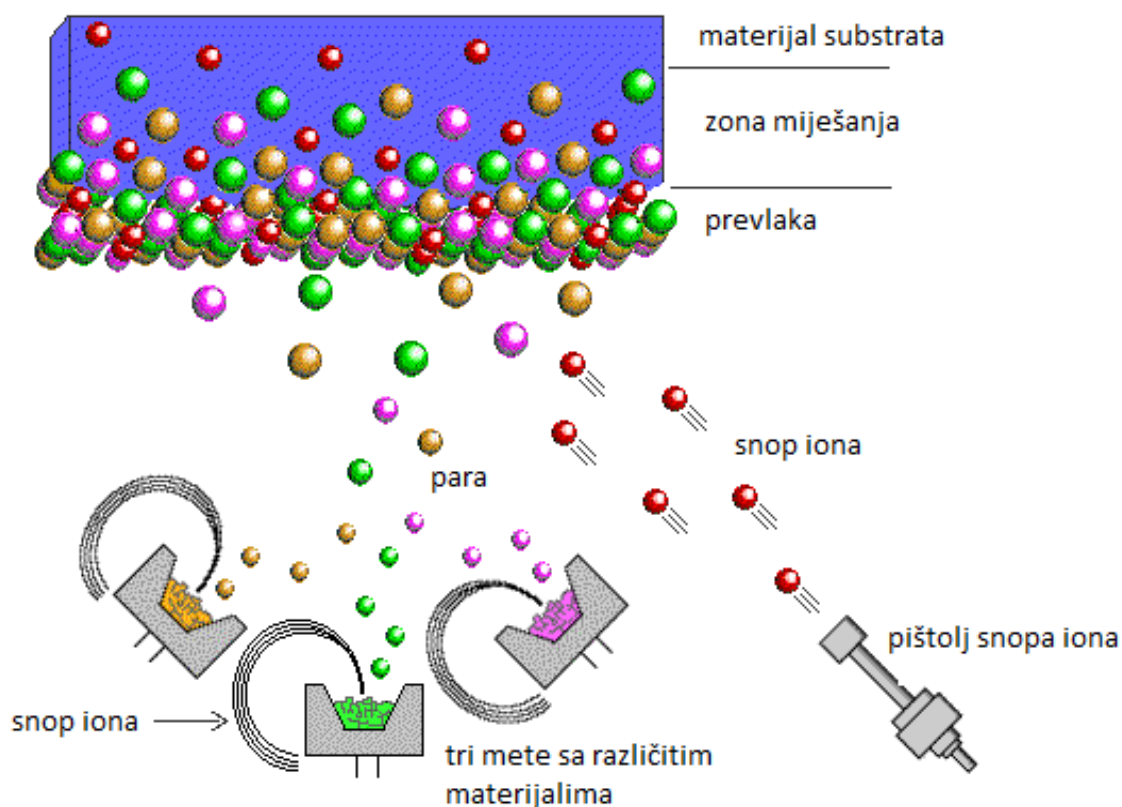
3.3 PVD postupci s ionizacijom materijala prevlake

3.3.1 PVD prevlačenje potpomognuto snopom iona

Prevlačenje potpomognuto snopom iona (eng. IBAD, Ion-Beam Assisted Deposition) se odnosi na procese pri kojem ioni, dobiveni PVD-om, su istovremeno pogođeni snopom neovisno generiranih iona. Ta dodatna energija uzrokuje premještanje atoma po površini i unutar materijala kao i pomicanje atoma duž površine. Spomenuta kretanja atoma osiguravaju bolju adheziju sloja, manja zaostala naprezanja i veću gustoću. Ono što razlikuje ovaj postupak od ostalih je u tome što je izvor metalnih para za stvaranje prevlake odvojen od izvora energetskih iona. Stoga je moguća bolja kontrola nad parametrima taloženja jer se parametri toka iona i isparenog materijala mogu neovisno mijenjati i regulirati. Postupak IBAD ujedinjuje postupak PVD s postupkom implantacije iona. Pri tome se koriste prednosti obje metode istovremeno eliminirajući većinu nedostataka tih postupaka. Prednosti postupka prevlačenja potpomognutog snopom iona jesu slijedeće [3]:

- niska temperatura taloženja
- visoka adhezija
- kontrola zaostalih naprezanja
- moguće dosegnuti gustoću masivnog materijala
- kontrola mikrostrukture

U odnosu na ostale PVD postupke kod postupka prevlačenja potpomognutog snopom iona mogu se koristiti veći tlakovi u vakuumskoj komori (od 0.13 do 13 Pa). Izvor materijala prevlake može biti ili toplinski (isparavajući) ili može biti meta za raspršivanje. Energije snopa iona koje se uobičajeno koriste su od 50 do 1000 eV, te snop ima ujednačen tok preko širokog područja (od 30 do 80 mm) [3]. Princip djelovanja postupka IBAD-a prikazan je na slici 29.



Slika 29: PVD postupak prevlačenja potpomognutog snopom iona [10]

Zbog upotrebe ionskih pištolja u IBAD sustavima, koristi se mogućnost čišćenja površine substrata raspršivanjem prije taloženja što omogućuje bolju povezanost između substrata i sloja. Adhezija između sloja i substrata je kod postupka IBAD-a je uobičajeno 10 do 100 puta bolja za isti sloj nego ostalih PVD postupaka. Značajno svojstvo IBAD slojeva u praksi je povećanje gustoće sloja u usporedbi sa PVD slojevima bez dodatne energije snopa iona. Utvrđeno je da kod primjene snopa iona, šupljine u sloju su uklonjene te se može postići gustoća kao u masivnom materijalu istog sastava kao sastav sloja. Na slici 30 prikazan je jedan IBAD sustav Češkog tehničkog sveučilišta u Pragu.



Slika 30: IBAD sustav Češkog tehničkog sveučilišta u Pragu [11]

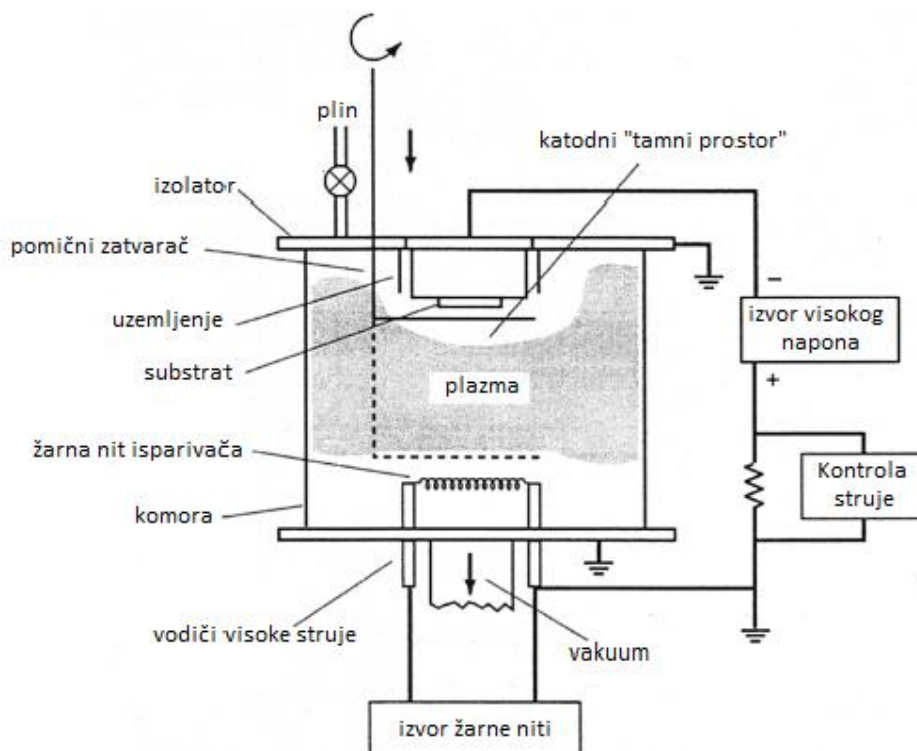
3.3.2 Postupak ionskog platiniranja

Ionsko platiniranje je općenit pojam koji se koristi za postupke taloženja prevlaka pri kojim su površina substrata i rastućeg sloja neprekidno ili periodički izložene masivnim česticama visoke kinetičke energije (reaktivni ili inertni ioni, radikali, atomi i molekule) koje uzrokuju promjene u procesu nastanka sloja i promjenu svojstava sloja. Postoje dvije osnovne vrste ionskog platiniranja: *plazmatsko ionsko platiniranje* i *vakuumsko ionsko platiniranje*.

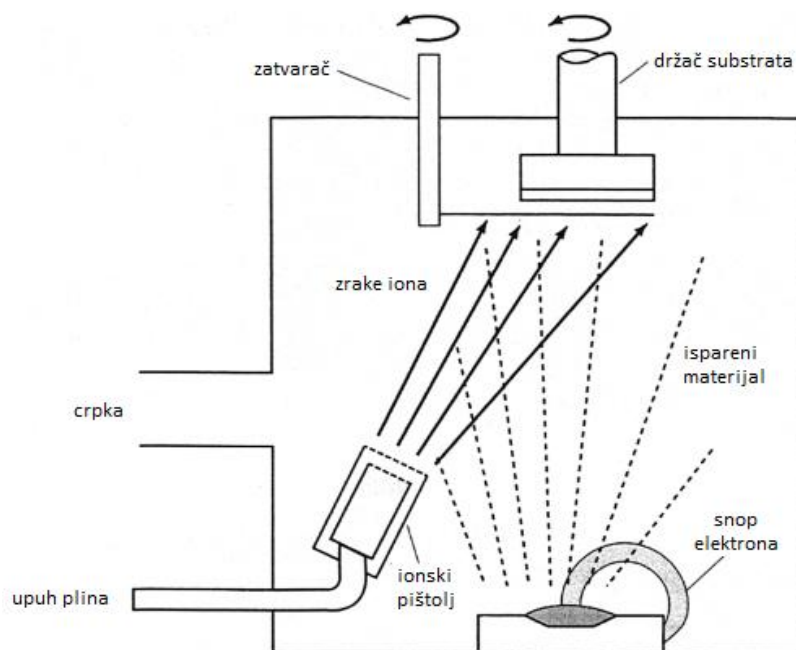
Kod postupka *plazmatskog ionskog platiniranja* substrat je u kontaktu s plazmom, ioni su ubrzani plazmom i dolaze na površinu velikim energijama. U procesu koji se provodi u vakuumu materijal sloja se talože u vakuumu i bombardiranje ionima dolazi iz pištolja za plazmu.

Kod reaktivnog ionskog platiniranja, pištolji za plazmu mogu odašiljati reaktivne elemente koji mogu biti i za bombardiranje i za reakciju sa nataloženim materijalom kako bi se stvorio traženi kemijski spoj [3].

Na slici 31 je shematski prikaz sustava plazmatskog ionskog platiniranja, a na slici 32 je prikaz vakuumskog ionskog platiniranja.



Slika 31: Shematski prikaz sustava plazmatskog ionskog platiniranja [3]



Slika 32: Shematski prikaz sustava za vakuumsko ionsko platiniranje [3]

Svojstva prevlake kod postupka ionskog platiniranja ovise o stanju površine substrata (hrapavosti, uključcima, kemijskom sastavu, onečišćenjima), parametrima procesa, procesima rasta prevlake (nukleacija, stvaranje zone spojeva, ulazna energija...) te obradi nakon taloženja [3]. Bombardiranje ionima se također može koristiti kako bi se promijenila svojstva površine kao npr. morfologija ili kemijski sastav. Primjer toga je bombardiranje karbidne površine ionima vodika koje rezultira razugličavanjem tankog površinskog sloja kako bi se stvorila metalna površina. Za dobivanje kvalitetne prevlake odmah iza bombardiranja ionima tijekom faze pripreme površine substrata za prevlačenje nužno se mora nastaviti s fazom taloženja prevlake. Ovim se sprječava moguće onečišćenje površine substrata. Bombardiranje česticama također utječe na sljedeća svojstva sloja [3]:

- gustoću,
- morfologiju materijala,
- morfologiju površine,
- veličinu zrna,
- orijentaciju kristala,
- električni otpor,
- porozitet.

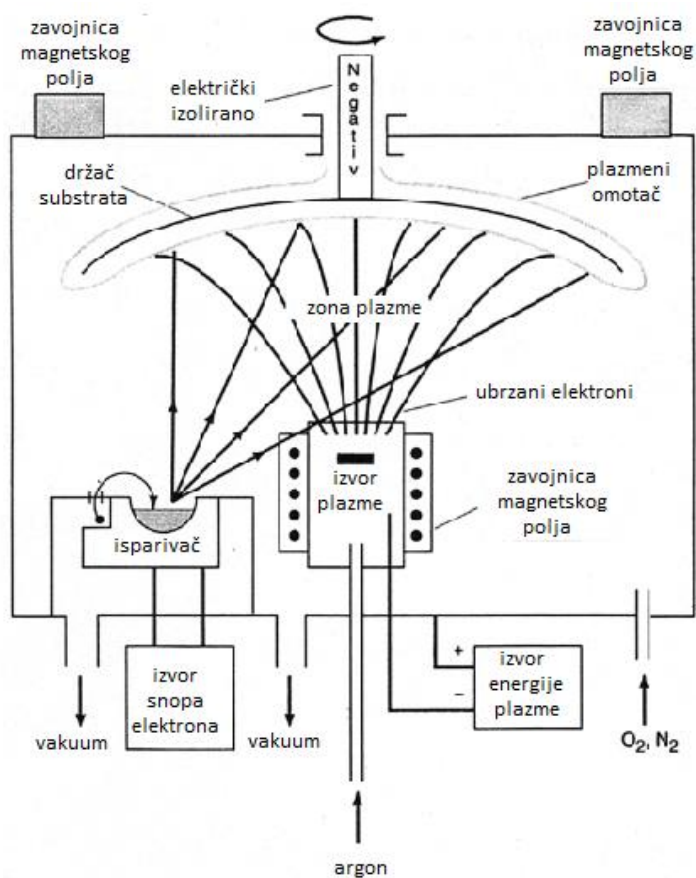
Svojstva prevlake mogu varirati u širokom rasponu jer je moguće mijenjati mnoge parametre postupka. Tako se ovim postupkom mogu dobiti slojevi koji imaju visoku otpornost na koroziju, otpornost na kemijsko izjedanje, visoku tvrdoću, smanjeni električni otpor, smanjenu poroznost i dr. Na slici 33 prikazan je još jedan shematski prikaz modernijeg sustava ionskog platiniranja.

Prednosti postupka ionskog platiniranja jesu sljedeći [3]:

- izvrsno prekrivanje sloja;
- mogućnost istovremenog čišćenja površine;
- mogućnost unosa topline i defekata u nekoliko monoslojeva u svrhu poboljšanja nukleacije, reakcije i difuzije;
- ostvarivanje vrlo dobre adhezije kod slojeva koji se drugim postupcima teško nanose.

Nedostaci postupka ionskog platiniranja jesu slijedeći:

- potrebno je kontrolirati mnogo parametara;
- onečišćenja se mogu osloboditi s površina te mogu postati važne varijable procesa;
- moguće je značajno zagrijavanje substrata;
- visoka zaostala naprezanja.



Slika 33: Shematski prikaz modernijeg sustava za ionsko platiniranje [3]

Kao izvori materijala prevlake najčešće se koriste elektrootporno grijani izvori, dok se još mogu koristiti i izvori grijani niskoenergetskim snopom elektrona iz šuplje katode. To omogućava isparavanje materijala prevlake te stvaranje plazme. No u većini slučajeva koriste se metode raspršivanja. Primjerice, za visokokvalitetne visokotemperaturne slojeve supervodiča koristi se lasersko raspršivanje sa istovremenim bombardiranjem ionima [3]. Na slici 34 prikazan je model LH tvrtke HUICHENG.



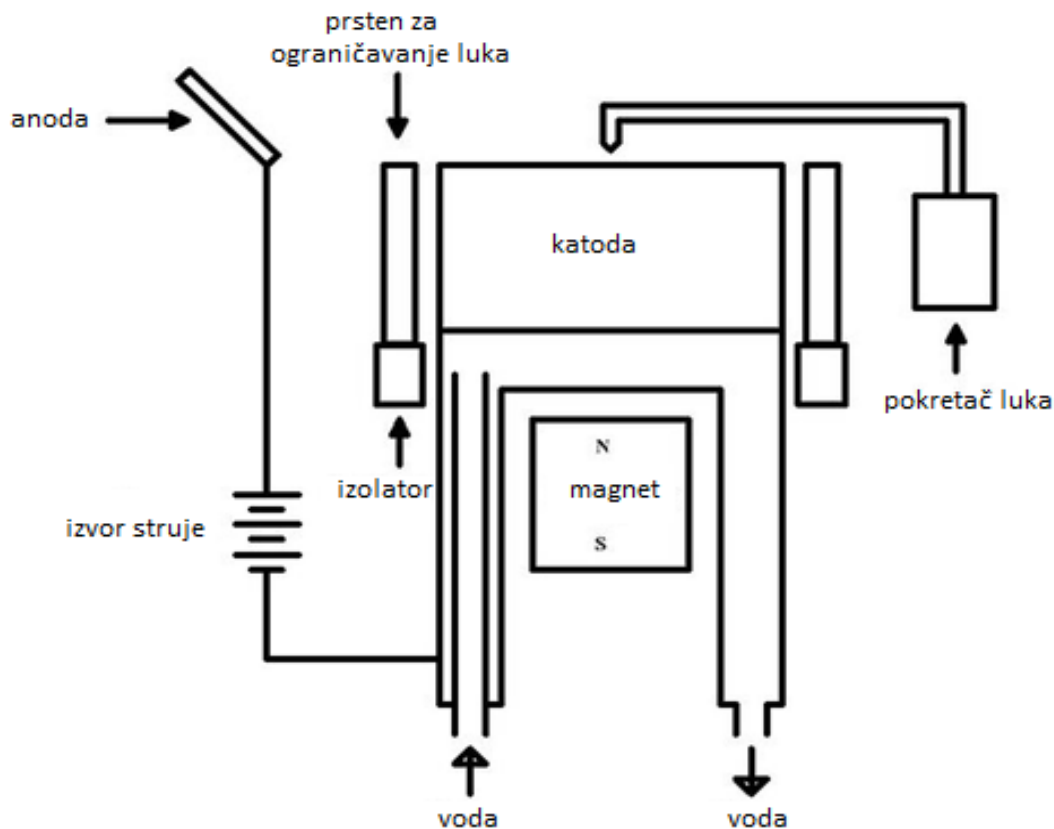
Slika 34: Uređaj za ionsko platiniranje tvrtke HUICHENG, model LH [12]

Ionsko platiniranje omogućuje načine nanošenja materijala koje ne postoje u drugim PVD tehnikama što tom postupku daje vrlo važno mjesto među PVD tehnikama dostupnim Inženjerstvu površina.

3.3.3 PVD postupak uz elektrolučno taloženje prevlake

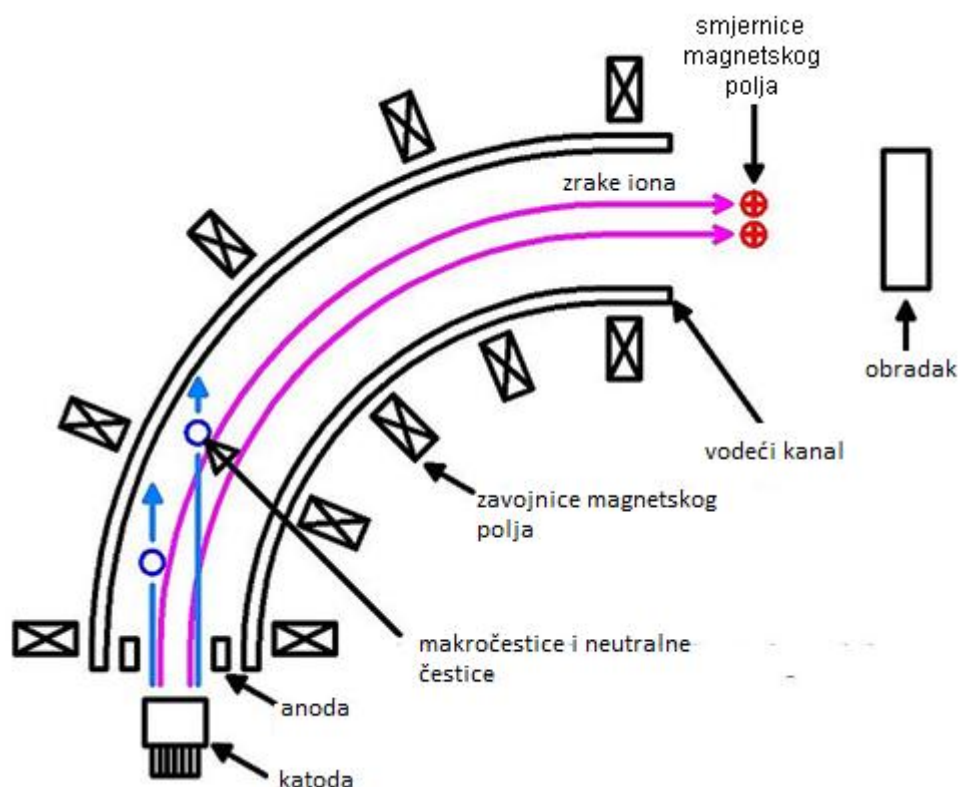
Vakuumski električni luk je oblik električnog izboja koji se primarno sastoji od elektrona i iona koji potječu od elektroda te stvaraju električni luk. Posebnost ovog PVD postupka je postizanje velikih gustoća iona tijekom izboja s velikom gustoćom energije. Ovakve visoko ionizirane pare materijala prevlake propušta se kroz jako elektromagnetsko polje koje djeluje kao filter za odvajanje nečistoća i regulaciju putanja čestica materijala prevlake. Regulacijom energije udara mogu se postići prevlake visoke gustoće, čistoće i adhezivnosti. Zbog energetskog stanja, pare materijala prevlake dobivene elektrolučnim postupkom su reaktivnije od para dobivenih isparavanjem ili raspršivanjem. Ovo svojstvo dovodi do prevlaka sastavljenih od kemijskih spojevima s boljim stehiometrijskim omjerima (kod taloženja u prisutstvu reaktivnog plina). Najčešće korištena varijanta elektrolučnog postupka je taloženje prevlaka katodnim lukom s hlađenom katodom. Jednom kad je luk ostvaren, fokusiran je na malo područje na kojem toplina i tok elektrona isparuju i ioniziraju katodni materijal i

oslobađaju dovoljno elektrona za održavanje električnog luka. Struje električnog luka su oko 100 A, dok su struje iona približno 10% ove vrijednosti [3]. Na slici 35 shematski je prikazan postupak elektrolučnog taloženja.



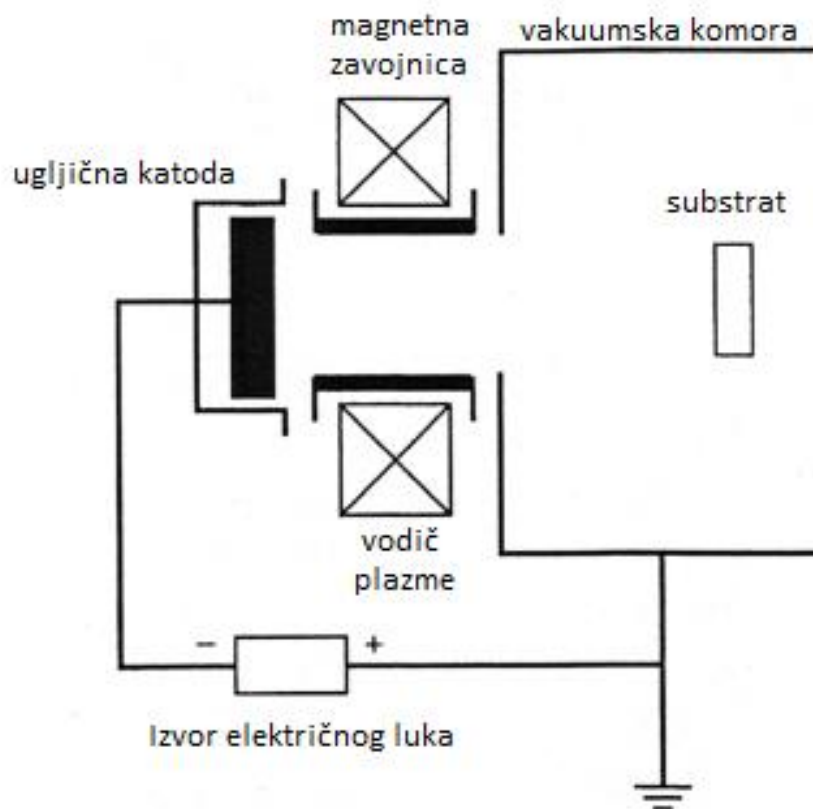
Slika 35: Shematski prikaz principa elektrolučnog taloženja prevlake [5]

Izvori električnog luka mogu se podijeliti prema više kriterija kao što su: trajanje električnog luka, tip elektrode iz koje se proizvode pare metala prevlake, ograničenost stvaranja električnog luka (izboji iz diskretnih mjesta ili iz većih površina elektrode). Primjerice, kod impulsnog izvora katodnog luka, trajanje električnog luka je toliko kratko da nije potrebno hladiti katodu što uvelike pojednostavljuje konstrukciju i montažu materijala mete. Kod hladene katode uobičajeno se stvaraju kapljice zbog vrlo visokog lokalnog zagrijavanja katode, što je posljedica visokih gustoća struje električnog luka (od 10^4 do 10^8 A/cm²). Ukoliko se te kapljice ne izbace iz toka materijala prevlake, bit će unesene u prevlaku i mogle bi izazvati greške u mikrostrukturi prevlake [3]. U cilju postizanja što kvalitetnijih prevlaka primjenjuje se nekoliko metoda filtriranja makročestica. Na slici 36 prikazan je primjer jedne od takvih metoda s filterom koji koristi magnetsko polje (Aksenovljevi četverojezgreni filter makročestica) za usmjeravanje ioniziranog materijala prevlake zakrivljenom stazom od katode do obradka. Makročestice prate ravne putanje koje vode u štitove filtera gdje se ove čestice odstranjuju iz snopa.



Slika 36: Aksenov-ljev četverojezgreni filter makročestica [5]

Drugi pristup, gdje su tolerirani mali iznosi makročestica, temelji se na tome da je katoda smještena iza magneta koji fokusira tok iona u zavojnice i onda divergira izvana prema obratku. Shema takvog uređaja je prikazana na slici 37. Kod tog uređaja električni luk je ograničen magnetskim poljem zavojnice za fokusiranje.



Slika 37: Jednostavni filter makro čestica sa katodom smještenom iza magneta [3]

U laboratorijskim uvjetima, brzine taloženja se mogu postići od nekoliko angstrema po minuti do 0.1 mm/s, ovisno o tome koji je specifični proces odabran i koja je potrebna kvaliteta prevlake. Na primjer, visokokvalitetni optički slojevi aluminijevog oksida i cirkonijskog oksida mogu biti proizvedeni katodnim električnim likom sa filterom makročestica brzinom od 35 $\mu\text{m/h}$ i 25 $\mu\text{m/h}$ [3]. Prednost ovog procesa je relativna sigurnost zbog toga što se primjenjuju niskonaponski izvori, za razliku od onih visokonaponskih koji se koriste za raspršivanje i isparivanje snopom elektrona. Također, nije toliko štetan za okoliš kao što je to primjerica taloženje vatrostalnih materijala CVD postupcima. Najveća primjena ovih postupaka je taloženje prevlaka nitrida kako bi se produžio radni vijek reznih alata, smanjujući trenje i trošenje dijelova strojeva i stvaranje dekorativnih slojeva. Primjena će također biti povećana za efektivno taloženje vatrostalnih materijala te dijamantu sličnih prevlaka na metalne substrate.

4. Karakterizacija prevlaka i ispitivanje svojstava prevlaka

Kvalitetne PVD prevlake moguće je ostvariti jedino na temelju rezultata sustavnih istraživanja koja moraju obuhvatiti utjecajne čimbenike svih faza postupka prevlačenja, odgovarajuća laboratorijska ispitivanja (npr. ispitivanja otpornosti na trošenje, otpornosti na koroziju), eksploatacijska ispitivanja trošenja i dotrajavanja prevlake na konkretnim strojnim dijelovima, alatima ili specijalnim proizvodima. Također je pri usvajanju nove PVD prevlake nužno istražiti i mogućnosti održavanja i popravaka prevučenih dijelova i alata. Rezultate svih provedenih ispitivanja valja ispravno protumačiti, kako bi poslužili za osiguranje kvalitete prevlake [13].

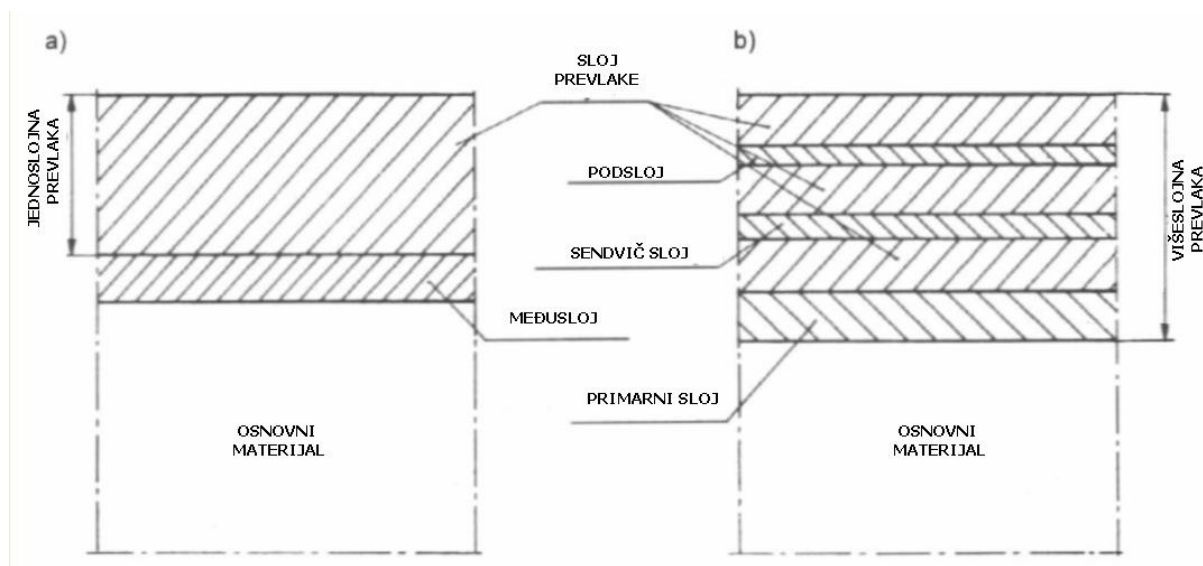
Na svojstva prevlake utječu mnogobrojni faktori, a posebno su značajni sljedeći [2]:

- fazni sastav prevlake,
- veličina i raspored zrna prevlake,
- veličina i raspored pora u prevlaci,
- nesavršenosti i pogreške u mikrostrukтури prevlake (šupljine, dislokacije i dr.),
- prisutnost pukotina u prevlaci,
- anizotropnost prevlake,
- zaostala naprezanja u prevlaci.

Za karakterizaciju PVD prevlaka i ispitivanje njihovih svojstava ispituju se karakteristike na mikro i makronivou. Ispitivanja PVD prevlaka na mikronivou uobičajeno obuhvaćaju karakterizaciju vrste atoma, kemijskih spojeva i orijentacije kristalnih zrna prevlake, određivanje kristalne strukture faza u prevlaci, ispitivanja mikrostrukture, teksture i kemijskog sastava prevlake. Ispitivanja PVD prevlaka na makronivou, uobičajeno obuhvaćaju kemijska i elektrokemijska ispitivanja (korozijska postojanost, otpornost na oksidaciju i visoke temperature), ispitivanja fizikalnih svojstava (debljina, gustoća, električna i toplinska svojstva, optička svojstva), ispitivanja triboloških svojstava (otpornosti na trošenje abrazijom, adhezijom, tribokorozijom i sl.) te mehaničkih svojstava (tvrdoća, adhezivnost, zaostala naprezanja, žilavost, faktor trenja i dr.) [14].

4.1 Metode ispitivanja PVD prevlaka na mikronivou

Struktura prevlaka je laminarna, ali zbog raznolikosti i brojnosti vrsta prevlaka teško je predstaviti jedan univerzalni model strukture prevlake. Osnovna razlika između pojedinih modela u literaturi [2, 3, 14, 32] je u načinu pojednostavljenja prikaza strukture prevlake. Slika 38 prikazuje pojednostavljeni model sa primjerom jednoslojne i višeslojne prevlake. Nanošenje višeslojne prevlake se provodi s ciljem dobivanja boljih svojstava, odnosno svojstava koja nije moguće postići s jednoslojnom prevlakom [2].



Slika 38: Jednoslojne i višeslojne prevlake nanosene PVD postupcima [2]

Tanke PVD prevlake se obično nanose pod neravnotežnim uvjetima, stoga u odnosu na standardne trodimenzionalne predmete imaju mnogo veći udio nesavršenosti u kristalnoj rešetki kao što su šupljine, dislokacije, granice zrna, precipitati drugih faza itd. Većina fizikalnih svojstava kod tankih prevlaka je anizotropnog karaktera. Zbog složenosti postupka nanošenja i velikog broja prisutnih parametara, teško je predvidjeti mikrostrukturu i svojstva prevlake samo iz poznatih uvjeta prevlačenja. Na svojstva PVD prevlaka u značajnoj mjeri utječe i osnovni materijal (substrat) kojeg se prevlači. Kristalna struktura definira se kao geometrijski raspored atoma u kristalu.

Poroznost prevlake je jedno od njenih bitnih svojstava, ponajprije zato jer je pojava poroznosti nepoželjna i treba ju je svesti na minimum. Stupanj poroznosti se uobičajeno izražava kao omjer volumena pora i ukupnog volumena prevlake. Pore u PVD prevlaci su uski kanali koji ispunjeni tvari različitom od materijala prevlake (zrak i ostali plinovi, tekućine, čvrste

čestice) Pukotine i ogrebotine također se mogu klasificirati kao pore, samo bitno većih dimenzija. Poroznost negativno utječe na gustoću PVD prevlake i smanjuje njenu korozijsku postojanost. Tijekom eksploatacije stupanj poroznosti PVD prevlake oscilira tako da se pore najčešće povećavaju, a samo u iznimnim slučajevima se zatvaraju. Najčešći razlozi za nastanak pora u metalnim PVD prevlakama su defekti na substratu, nedovoljno čista površina substrata, neprikladan tehnološki postupak nanošenja prevlake, kao i razni kemijski i mehanički utjecaji [2].

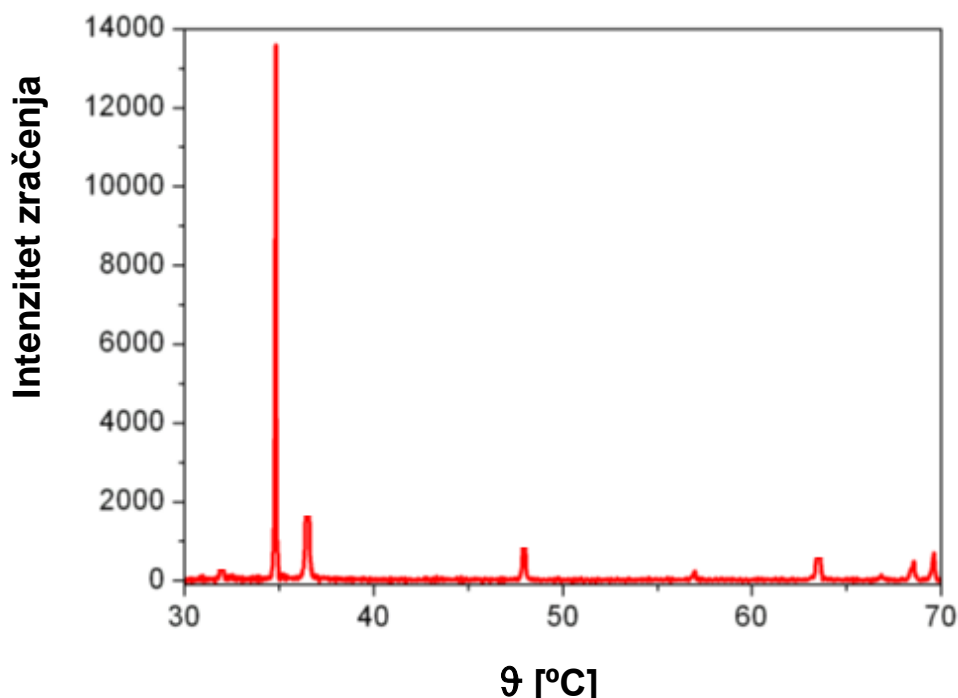
4.1.1 Rendgenska strukturna analiza PVD prevlaka

Rendgenska strukturna analiza (RSA) je metoda za ispitivanje kristalnih tvari koja koristi difrakcijsku sliku (difraktogram) dobivenu raspršenjem rendgenskog zračenja na ispitivanom uzorku. Osnovni cilj metode RSA je određivanje kristalne ili molekulske strukture (dužine veza između atoma, kutove među vezama, apsolutne konformacije...) ispitivane tvari. Na slici 39 prikazan je uređaj za rendgensku strukturnu analizu (difraktometar).



Slika 39: Uređaj za rendgensku strukturnu analizu - difraktometar [5]

Osnovni uvjet da bi došlo do difrakcije rendgenskog zračenja je da je njegova valna duljina (od 10^{-9} do 10^{-11} m) bude istog reda veličina kao i dimenzije jedinične ćelije u kristalnoj rešetci ispitivane prevlake [5]. Na slici 40 prikazan je difraktogram PVD prevlake komercijalnog naziva "JOSTiN®" proizvedene na institutu „Jožef Štefan“ u Ljubljani, Slovenija.



Slika 40: Difraktogram ispitivanja JOSTiN® prevlake instituta „Jožef Štefan“, Ljubljana, Slovenija [14]

Iz ovog difraktograma je utvrđeno da se prevlaka JOSTiN® sastoji od 90% mikrostrukturne faze Ti_2N poznate kao „bijeli TiN“. Mikrostrukturna faza Ti_2N dobivena je pri značajno nižem tlaku radnog plina dušika (N_2) uz svojstvenu visoku mikrotvrdoću (2800 do 3200 $HV_{0,025}$) [14].

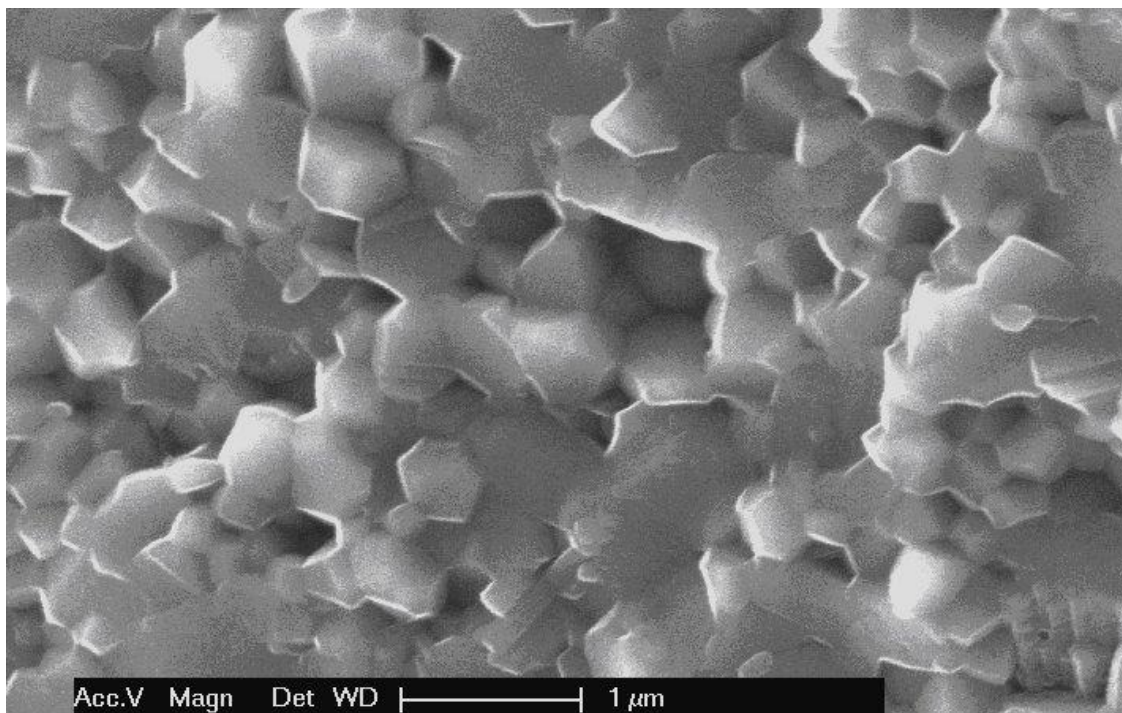
4.1.2 Analiza mikrostrukture prevlaka transmisijским elektronskim mikroskopom

Transmisijска elektronska mikroskopija (eng. TEM, Transmission Electron Microscopy) je mikroskopska tehnika u kojoj zrake elektrona prolaze kroz ultra tanki uzorak pripremljen kemijskim i ionskim stanjivanjem komadića prevlake. TEM slika se stvara interakcijom elektrona koji su prošli kroz uzorak. Nastala slika se potom povećava i usmjerava prema uređaju za prikazivanje (okular, monitor, kamera...) [5]. Na slici 41 prikazan je TEM uređaj sa vakuumskom komorom Instituta za fiziku, Indija.



Slika 41: TEM uređaj sa vakuumskom komorom Instituta za fiziku, Indija [15]

Iz TEM fotografija kristalne strukture može se odrediti niz materijalografskih svojstava prevlake, poput veličina kristalnih zrna. Kao ilustracija izgleda TEM fotografije na slici 42 je prikazana fotografija PVD prevlake Al_2O_3 pripremljena za daljnju analizu slike. Iz priložene slike uočava se sitnozrnata mikrostruktura Al_2O_3 prevlake, bez izrazitog stupičastog rasta zrna. Ovakva mikrostruktura PVD prevlake nužna je za postizanje visoke žilavost prevlake i njenu visoku toplinsku i korozijsku otpornost [14].



Slika 42: Mikroskopska snimka PVD prevlake Al_2O_3 [16]

4.2 Metode ispitivanja PVD prevlaka na makronivou

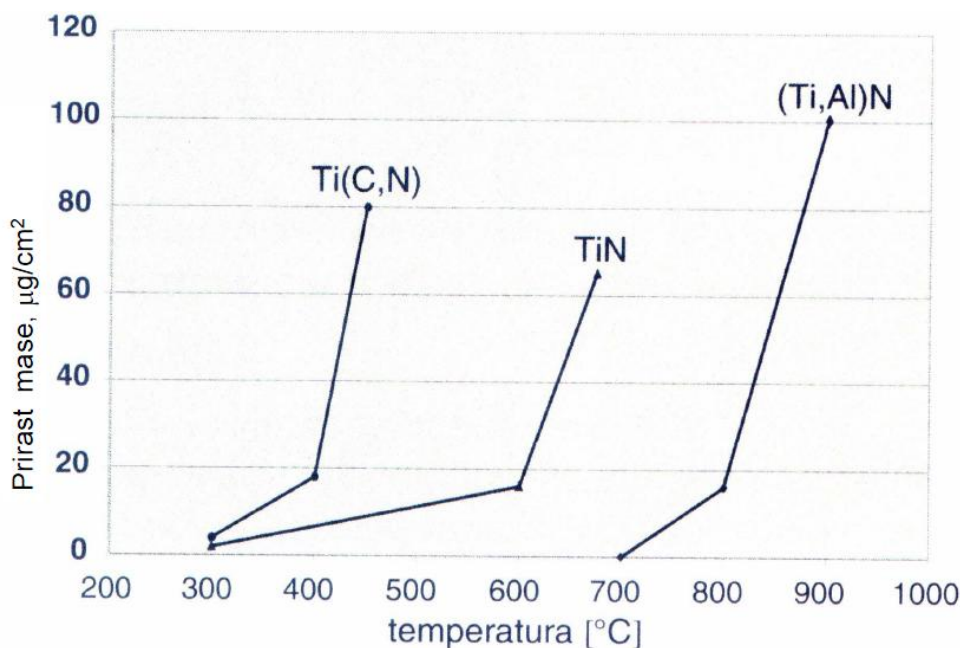
4.2.1 Ispitivanje korozijske postojanosti i otpornosti na oksidaciju materijala prevlaka nanesenih PVD postupcima

Mnogi rezultati laboratorijskih i eksploatacijskih ispitivanja korozijske postojanosti i otpornosti u oksidacijskim okruženjima prevlaka nanesenih PVD postupcima dokazuju njihovu izvrsnu kemijsku stabilnost i korozijsku postojanost. U načelu su PVD prevlake potpuno inertne u svim poznatim korozivnim medijima u svakodnevnom i industrijskom okolišu. Kao takve mogu uspješno zamjenjivati značajno skuplje nehrđajuće čelike u uvjetima djelovanja korozije i oksidacije za dijelove strojeva koji rade u okruženju korozivnih medija kao što su kiseline, lužine, ulja i sl.[14].

Kemijska postojanost materijala se ispituje i procjenjuje na sljedeća tri načina [17]:

1. mjerenjem gubitka mase (debljine) i volumena;
2. promjenom fizikalnih, mehaničkih i drugih svojstava djelovanjem korozivnog medija;
3. opažanje pojava površinskih oštećenja ili strukturnih promjena u unutrašnjosti prevlake.

Na slici 43 prikazana je otpornost na oksidaciju PVD prevlaka Ti(C,N), TiN, (Ti,Al)N:



Slika 43: Otpornost na oksidaciju PVD prevlaka Ti(C,N), TiN i (Ti,Al)N [17]

Brza kontrola korozijskog ponašanja metala, te mnogih metalnih i anorganskih prevlaka provodi se ispitivanjem kapljicom (eng. Spot test) odabrane korozivne otopine. Kapljica se nanese na vodoravnu plohu uzorka i prate eventualne promjene izgleda (boje) i pojave mjehurića, taloga i mirisa. Pri ispitivanju kakvoće prevlaka, obično se mjeri vrijeme nužno za proboj medija do podloge, koje je kraće ako je zaštitna moć prevlake manja [13].

4.2.2 Metode ispitivanja debljina prevlaka

Debljina PVD prevlaka odlučujuće utječe na praktički sva svojstva prevlaka. Debljina mora biti prilagođena vrsti alata i dijelova koji se prevlače, površinskoj morfologiji i primjeni prevlake. Svaki primjer primjene PVD prevlaka ima u praksi svoju optimalnu debljinu prevlake. Primjerice, za većinu reznih alata debljina prevlake je od 2,5 do 3,0 μm , a za polirane alate 3,5 do 5,0 μm . Ovim debljinama PVD prevlaka ostvaruju se točne dimenzije alata u zadanim tolerancijama [14].

Za mjerenje debljine prevlaka koriste se nerazorne i razorne metode. U industrijskoj proizvodnji se najčešće koriste nerazorne metode za lokalno ispitivanje debljine prevlake u nekoliko mjernih područja (od 0,1 μm do 10mm). Nerazorne metode određivanja debljine PVD prevlaka se temelje na razlikama fizikalnih svojstava prevlake i podloge, a dijele se na [13]:

- magnetske metode,
- metodu vrtložnih struja,
- metodu povratne disperzije β -zraka,
- metodu rendgenske fluorescencije,
- kapacitivnu metodu,
- optičke metode,
- metode povećanja dimenzija, prirasta mase i dr.

Zbog širokog opsega ovih metoda opisat će se samo metoda uobičajena za kontrolu gotovo svih kombinacija PVD prevlaka / podloga: metoda rendgenske fluorescencije. Metoda rendgenske fluorescencije temelji se na izlaganju uzorka rendgenskim ili X-zrakama što izaziva sekundarno zračenje s valnom duljinom ovisnom o rednom broju prisutnih atoma. Ako je energija primarnog zračenja dovoljna, ono će prodirati kroz prevlaku i dio podloge, pa će u

4. Karakterizacija prevlaka i ispitivanje svojstava prevlaka

spektru fluorescentnih zračenja biti valnih duljina, karakterističnih za oba materijala. S povećanjem debljine prevlake opada intenzivnost fluorescencije podloge, a raste intenzivnost fluorescencije prevlake [13]. Na slici 44 prikazan je ručni rendgenski (XRF) analizator za nerazornu kontrolu debljine PVD prevlaka proizvođača Thermo Fisher Scientific NITON®.



Slika 44: Ručni rendgenski (XRF) analizator za kontrolu bez razaranja, model Thermo Fisher Scientific, tvrtke NITON [5]

Maksimalne mjerljive debljine metodom rendgenske fluorescencije uobičajeno iznose od 8 do 80 μm , a donja granica mjerivosti je 0,02 μm . Mjerenje je moguće i na malim i zakrivljenim površinama i na višeslojnim prevlakama. Uređaji su vrlo skupi, pa se uglavnom koriste za velik broj mjerenja u kratkom vremenu [13].

4.2.3 Metode mjerenja gustoće materijala prevlake

Gustoća tankih PVD prevlaka, za koje se uobičajeno pretpostavlja da su dvo-dimenzionalni objekti, uvijek je manja od gustoće podloge (tro-dimenzionalni objekt) čak ako su i istog kemijskog sastava. Gustoća prevlaka se jednostavno određuje vaganjem pločice safira, dimenzija 10x10 mm, prije i nakon PVD prevlačenja, npr. prevlakom debljine 3 μm . Ovako određena gustoća, na primjer PVD prevlake TiN-ne iznosi 5,22 – 5,30 g/cm^3 dok je

teorijska gustoća ove prevlake $5,43 \text{ g/cm}^3$. Vrijednosti gustoće PVD prevlaka se razlikuju u ovisnosti o tehnološkom procesu, temperaturi nanašanja prevlake, točnosti stehiometrijskih omjera i vrsti podloge [14]. Prevelika odstupanja gustoće materijala prevlake od gustoće osnovnog masivnog materijala istog sastava može ukazivati na preveliku poroznost, ali i druge nepravilnosti [2].

4.2.4 Toplinska svojstva prevlaka

Najznačajnije toplinsko svojstvo PVD prevlaka za alate, npr. za obradu odvajanjem čestica, jest toplinska vodljivost (λ , W/mK). U procesu obrade odvajanjem čestica važno je koliki se udjel topline (razvijene obradom) odvodi u alat, a koliki u obradak. PVD prevlake (Ti,Al)N i (Cr,Al)N imaju najmanju toplinsku vodljivosti ($\lambda \sim 5 \text{ W/mK}$). Primjenom gore navedenih prevlaka, na površini alata nastaje pasivacijski sloj aluminijskog oksida koji dodatno smanjuje toplinsku vodljivost [2]. Karakteristični iznosi toplinske vodljivosti PVD prevlaka i uobičajenih alatnih materijala za rezne alate jesu slijedeći:

$\lambda = 27 \text{ W/mK}$, za TiN,

$\lambda = 15 \text{ W/mK}$, za Ti(C,N) (na sobnoj temperaturi),

$\lambda = 80 \text{ W/mK}$, za tvrde metale,

$\lambda = 28 \text{ W/mK}$, za brzorezni čelik.

Toplinska vodljivosti za većinu prevlaka se povećava s temperaturom, a iznimka je prevlaka (Cr,Al)N, kod koje se toplinska vodljivost smanjuje iznad temperature 250°C .

4.2.5 Optička svojstva prevlaka

Najistaknutije optičko svojstvo tvrdih PVD prevlaka jest boja koja ovisi o raznim parametrima u procesu nanošenja prevlake. Na boju PVD prevlake utječu mikrostruktura, tekstura, zaostala naprezanja pogreške u mikrostrukтури prevlake. Spektar boja lako se može proširiti primjenom oksida, karbida i nitrida različitih binarnih legura. Različite boje različitih vrsta PVD prevlaka poželjne su ponajviše radi jednostavnog razlikovanja i utvrđivanja namjene prevučenog alata [2]. U tablici 1 prikazani su slojevi PVD prevlaka tvrtke Medthin sa različitim bojama pojedine prevlake.

4. Karakterizacija prevlaka i ispitivanje svojstva prevlaka

Tablica 1: Boje te ostala svojstva različitih PVD prevlaka [19]

Prevlaka	Tvrdoća (HV 0.05)	Adhezija (N)	Temperatura oksidacije (°C/°F)	Koeficijent trenja	Debljina	Površinska hrapavost (Ra μm)	Boja prevlake
TiN	2900 ± 200	70	500°C 950°F	0.6	2 to 4	0.2	Zlatna
ZrN	2800 ± 200	70	600°C 1150°F	0.6	2 to 4	0.2	Svjetlo zlatna
TiAlN	2600 ± 400	60	800°C 1450°F	0.7	2 to 4	0.4	Brončana
AlTiN	4500 ± 500	80	>800°C 1450°F	0.1	2 to 4	0.15	Crna
CrN	2500 ± 400	70	700°C 1300°F	0.5	2 to 10	0.2	Srebrna
Ti + MoS ₂	1500	90	450°C 850°F	0.01	1 to 2	0.02	Srebrno/siva
ta-C	8000	50	500°C 950°F	0.1	1 to 2	0.02	Crna
a-C:H	4000	30–50	300°C 570°F	0.05	2 to 3	0.05	Antracitna
Teksturirani titan	265 ± 35	N/A	650°C 1200°F	N/A	10 to 12	1.0 ± 0.1	Zeleno/tirkizna

Na slici 45 prikazane su svjetiljke različitih boja prevučene prevlakama nanesenim PVD postupcima u različitim bojama u cilju postizanja boljih estetskih svojstava:



Slika 45: Svjetiljke prevučene različitim PVD prevlakama u dekorativne svrhe [19]

Boje različitih PVD prevlaka su, osim za dekorativne svrhe, značajne su u biomedicinskoj primjeni prevlaka. Instrumenti za kirurške operacije, prevlače se prevlakama različitih boja, omogućuju medicinskom osoblju lakše razlikovanje instrumenata tijekom operacije. Boja prevlaka također omogućuje lakšu kontrolu istrošenosti instrumenata jednostavnim vizualnim pregledom. Kako se prevlaka troši tako se osnovni materijal „otkrije“. Ovaj indikator omogućuje otkrivanje istrošenosti ili tuposti instrumenata prije kirurške operacije. Također, elektropolirani ili platinirani instrumenti, zbog visoke svjetlosne refleksije, mogu zaslijeptiti kirurga tijekom operacije. Stoga se instrumenti prevlače prevlakama koje mogu smanjiti sjajnost površine, tj. svjetlosnu refleksivnost instrumenata moguće je, određenim prevlakama, smanjiti i do 70% [19].

4.2.6 Ispitivanje mikrotvrdoće prevlaka nanesenih PVD postupcima

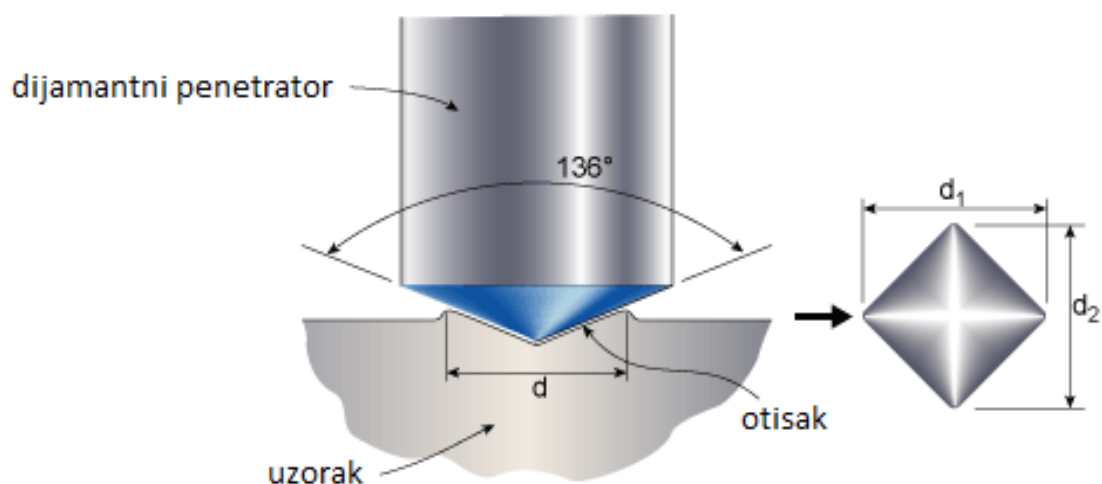
Mikrotvrdoća prevlake je mehanički otpor prevlake prodiranju dijamantne prizme, Mikrotvrdoća je, svakako, jedno od najboljih mehaničkih svojstava prevlaka nanesenih PVD postupcima. Cilj svakog postupka nanašanja tvrdih prevlaka je postići visoku mikrotvrdoću prevlake (preko 1800 HV_{0.025}). Korozijska postojanost, otpornost na trošenje te ostala svojstva dijelova i alata prevučених PVD prevlakama uvelike se povećavaju povećanjem mikrotvrdoće prevlake.

Zbog visoke tvrdće prevlaka najčešće se koristi metode ispitivanja tvrdće po Vickersu koja koristi dijamantni penetrator kvadratnog oblika. Mikrotvrdoća po Vickersu zadana je slijedećom jednadžbom :

$$HV=0,1891 \frac{p}{d^2} [N/mm^2] \quad (1)$$

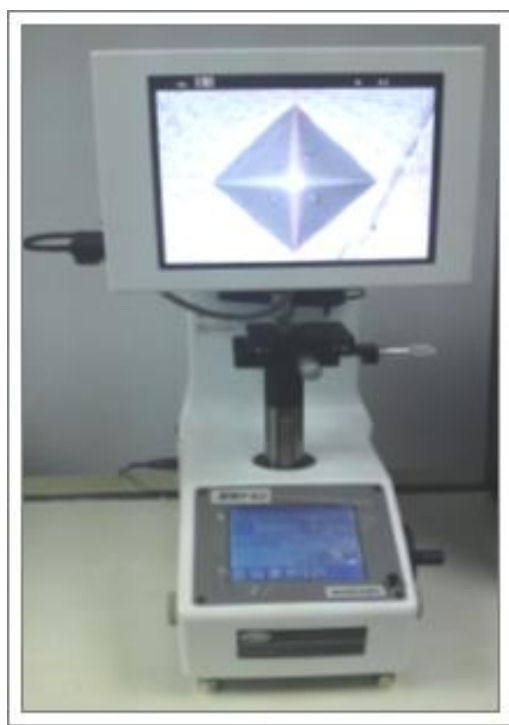
gdje je dužina dijagonale označena sa d u mm, a p je sila u N. Na slici 46 prikazan je princip ispitivanja mikrotvrdoće metodom prema Vickers-u [20].

4. Karakterizacija prevlaka i ispitivanje svojstava prevlaka



Slika 46: Princip mjerenja mikrotvrdoće prevlake Vickers-ovom metodom [20]

Osnovni zahtjev pri ispitivanju mikrotvrdoće po Vickers-u je da je debljina prevlake najmanje sedam puta veća od dubine prodiranja penetratora s čim se isključuje utjecaj podloge na mjerenje. Ukoliko se taj zahtjev ne može ispuniti zbog male debljine prevlake, tada se, mora smanjiti sila utiskivanja penetratora. Najčešće se koristi sila u iznosu opterećenja od 0,025 kao što su i prikazane vrijednosti u tablici 2 [14]. Na slici 47 prikazan je uređaj za mjerenje mikrotvrdoće metodom prema Vickers-u [21].



Slika 47: Uređaj za mjerenje mikrotvrdoće prevlake Vickers-ovom metodom [21]

U tablici 2 prikazane su vrijednosti mikrotvrdoće različitih tvrdih prevlaka koje se većinom nanose PVD postupcima. Podaci o mikrotvrdoći prevlake se razlikuju između različitih literaturnih izvora ovisno o postupku nanašanja, vrsti podloge, brzini nanašanja, točnosti dosegnutog stehiometrijskog omjera, debljini prevlake i načinu ispitivanja mikrotvrdoće.

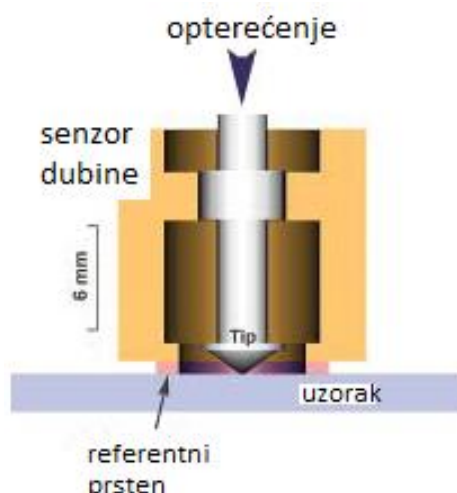
Tablica 2: Mikrotvrdoća tvrdih prevlaka, debljine nekoliko μm [14]:

Tvrda prevlaka	Mikrotvrdoća ($\text{HV}_{0,025}$)
CrN	1500-2400
NbC	2000
Mo₂C	2400
VC	2500
TiN	2000-2900
Cr₃C₂	3500
TiC	2500-3800
HfN	1700-2000
NbN	1100-3000
Al₂O₃	1600-2100
ZrN	1000-3600
VN	700-2000
TaN	1000-5000

Prijenosne izvedbe mikrotvrdomjera puno su jednostavnije za korištenje od tvrdomjera prikazanog na slici 47. Kod prijenosnih tvrdomjera penetrator okomito prodire u površinu uzorka s konstantnim povećanjem opterećenja do određene vrijednosti. Vrijednost opterećenja

4. Karakterizacija prevlaka i ispitivanje svojstava prevlaka

ovisna je o modelu mikrotvrdomjera koji se odabire za određene vrste materijala uzoraka. Opterećenje se tada postepeno popušta sve dok ne nastupi potpuna ili djelomična relaksacija površine [22]. Na slici 48 prikazan je princip rada prijenosnog mikrotvrdomjera.



Slika 48: Princip rada suvremenih mikrotvrdomjera [22]

Prijenosni mikrotvrdomjeri i suvremeni Vickers-ovi tvrdomjeri povezani su računalom i koriste specijalizirane računalne programe za grafički prikaz, mjerenje dubine utiskivanja ili veličine otiska, mjerenje opterećenja uz primjenu matematičkih modela za precizno računanje ispitane tvrdoće. U tablici 3 navedene su neke konfiguracije mikrotvrdomjera tvrtke "CMS Instruments" s detaljnim specifikacijama.

Tablica 3: Konfiguracije različitih mikrotvrdomjera tvrtke „CSM Instruments“ [22]

	Ultra Nano	Nano	Micro
Raspon opterećenja	0.025 - 100 mN	0.1 - 500 mN	0.03 - 30 N
Razlučivost opterećenja	0.001 μ N	0.04 μ N	0.3 mN
Najveća dubina	100 μ m	200 μ m	200 μ m
Razlučivost dubine prodiranja	0.001 nm	0.04 nm	0.3 nm
Analiza sinusnim modom	200 Hz	20 Hz (optional)	-
Brzina opterećenja	up to 10 N/min	up to 10 N/min	up to 300 N/min
XY stalak	120 x 20 mm 245 x 120 mm (for OPX ⁺)	120 x 20 mm 245 x 120 mm (for OPX ⁺)	120 x 20 mm 245 x 120 mm (for OPX ⁺)
XY razlučivost	0.25 μ m 0.10 μ m (optional)	0.25 μ m 0.10 μ m (optional)	0.25 μ m 0.10 μ m (optional)
Povećanje mikroskopskog prikaza	200x, 4000x	200x, 4000x	200x, 2000x
Mikroskopska kamera	Color 768 x 582*	Color 768 x 582*	Color 768 x 582*

Suvremeni mikrotvrdomjeri koriste se u mnogim područjima znanosti i tehnike kao što su poluvodička tehnologija, izrada optičkih komponenti, nanošenje dekorativnih prevlaka, te nanošenje tribološki otpornih prevlaka te u svim područjima strojarstva. Na slici 49 prikazan je suvremeni mikrotvrdomjer "Micro Indentation Tester" tvrtke "CSM Instruments".

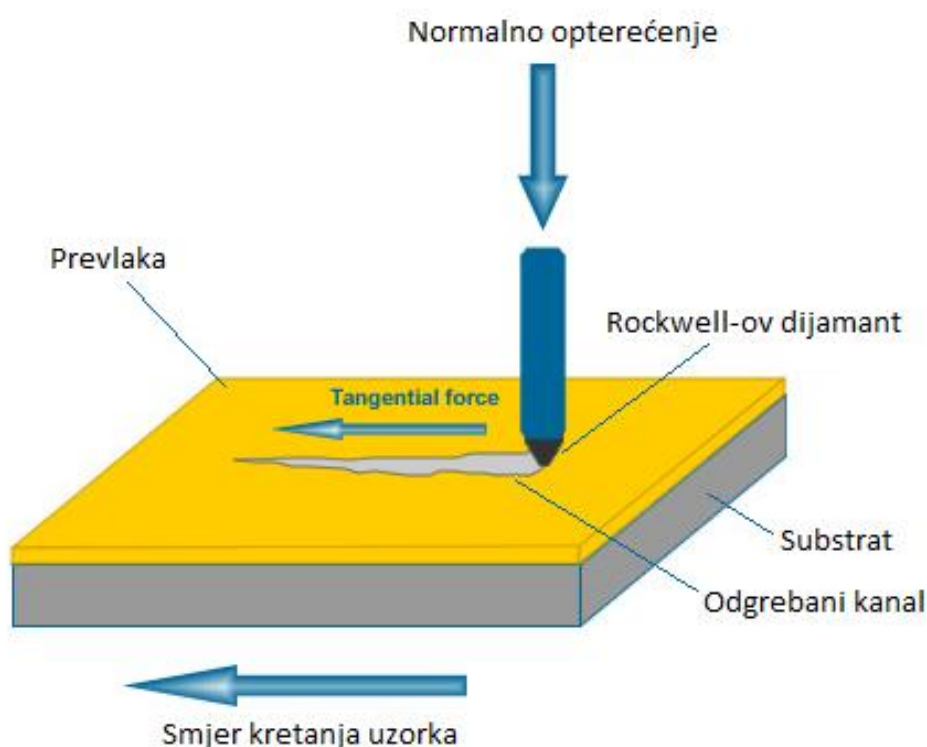


Slika 49: Mikrotvrdomje tvrtke „CSM Instruments”, model Micro Intendation Tester [22]

Mikrotvrdomjer na slici 49 ima mjerni raspon opterećenja od 0 do 30 N te dubine prodiranja do 200 μm što ga čini prikladnim za mjerenje tvrdoće prevlaka nanesenih PVD postupcima. Također ima ugrađen automatski video sustav s mikroskopom uz regulaciju normalne sile opterećenja i mogućnosti za dodatnom ugradnjom komore s automatskom regulacijom temperature (u rasponu od -120 do 450 $^{\circ}\text{C}$), ili ugradnjom kamera visoke razlučivosti [22].

4.2.7 Ispitivanje adhezije prevlaka nanesenih PVD postupcima

Adheziju ili čvrstoću prijanjanja prevlake na podlogu nije lako izravno izmjeriti. Zato se u praksi većinom određuju određena mehanička svojstva povezana s adhezijom, pri čemu se uzorak s prevlakom redovito razara. Najčešće se adhezija prevlake ocjenjuje na temelju ispitivanja koje se naziva ispitivanje brazdanjem. Na slici 50 prikazan je princip mjerenja adhezije prevlaka nanesenim PVD postupcima primjenom ispitivanja brazdanjem.



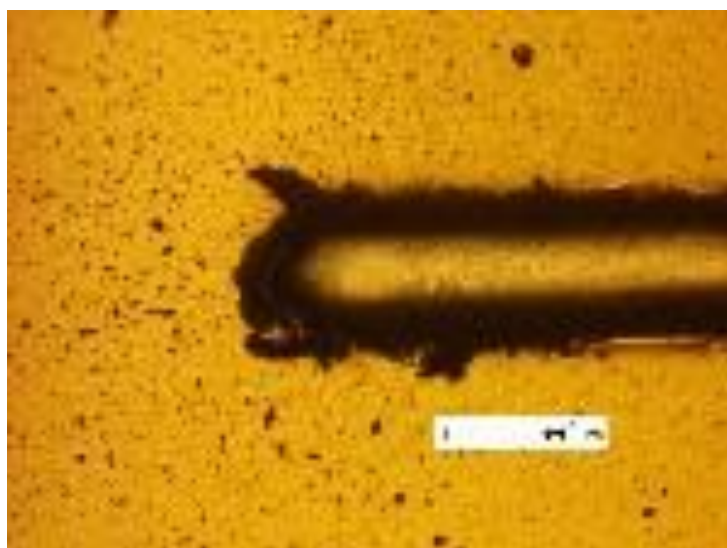
Slika 50: Princip ispitivanja adhezije prevlake na substrat brazdanjem [8]

Osnova ispitivanja adhezije prevlaka brazdanjem je povlačenje Rockwell-ovog dijamantnog šiljka promjera 200 μm po površini prevučenog substrata, jednakom brzinom uz povećanje silu pritiska okomite na ispitivanu površinu (tzv "normalna sila pritiska"). Dijamantni šiljak stvara naprezanja između prevlake i substrata uzrokujući delaminaciju ili izrezivanje prevlake. Normalna sila pritiska pri kojoj je uočljiv prva promjena svojstava prevlake (izgrebani kanal) naziva se kritično opterećenje te se u literaturi obično označava kao L_c . Na slici 51 prikazana je oprema za ispitivanje adhezije prevlaka brazdanjem [8].



Slika 51: Sustav za ispitivanje adhezije prevlake na substrat brazdanjem [8]

Uređaj za ispitivanje adhezije prevlaka na substrat brazdanjem može se koristiti za mnoge materijale substrata kao što su: metalne slitine, poluvodiči, staklo, vatrootporni materijali i dr. Pri tome je najlakše je ispitivati adheziju tankih tvrdih prevlaka nanesenih na substrat tvrdoće veće od 54 HRC [8]. Na slici 52 je prikazan primjer izgrebenog kanala nakon ispitivanja brazdanjem prevlake TiN nanesene PVD postupkom uz magnetronsko raspršivanje materijala prevlake.



Slika 52: Izgrebani kanal nakon ispitivanja brazdanjem na prevlaci TiN dobivenoj PVD postupkom s magnetskim raspršivanjem materijala prevlake [8]

4. Karakterizacija prevlaka i ispitivanje svojstava prevlaka

Vrlo je važno uvažiti utjecajne čimbenike koji povećavaju adheziju prevlake na supstrat. Ovi čimbenici su, uglavnom povezani sa stanjem prevlaćene površine [14]:

1. glatkost ili hrapavost (R_a) funkcionalne površine alata,
2. čistoća površine obradka prije prevlaćenja,
3. energijski tok atoma i iona u reaktivnoj plazmi ili energija čestica koja se talože na podlogu.

Moderniji uređaji za ispitivanje adhezije prevlaka brazdanjem imaju dodatne akustične senzore ugrađene u polugu za opterećivanje zajedno s optičkim mikroskopom, s ciljem vrlo preciznog određivanja kritičnog opterećenja L_c . Također uz praćenje ispuštenih akustičnih valova, ovi uređaji mjere i točne iznose normalne sile pritiska, sile trenja, te dubinu prodiranja penetratora. Na slici 53 prikazana je glava jednog uređaja sa ugrađenim penetratorom pri ispitivanju tanke prevlake brazdanjem. Na slici 54 prikazan je Micro Scratch Tester tvrtke "CSM International".



Slika 53: Glava modernog uređaja sa penetratorom za ispitivanje adhezije prevlake na substrat brazdanjem [22]



Slika 54: Uređaj za ispitivanje adhezije prevlake na substrat brazdanjem tvrtke CSM, model Micro Scratch Tester [22]

Micro Scratch Tester koristi se za ispitivanje adhezije brazdanjem tankih prevlaka silama od 0 do 30 N te do dubine 5 μm . Ima sposobnost registriranja kritičnog opterećenja nakon 5 ms od početka ljuštenja prevlake. Postoje uređaji i za veće debljine prevlaka te veća opterećenja, a u tablici 4 navedeni su neki od njih tvrtke "CSM International" [22].

Tablica 4: Uređaji za ispitivanje adhezije prevlaka brazdanjem tvrtke CSM [22]:

	Nano	Micro	Macro (Revetest)
Područje normalne sile	10 μN to 1 N	30 mN to 30 N	0.5 to 200 N
Razlučivost opterećenja	0.15 μN	0.3 mN	3 mN
Maksimalna sila trenja	1 N	30 N	200 N
Razlučivost sile trenja	0.3 mN	0.3 mN	3 mN
Maksimalna duljina brazdanja	120 mm	120 mm	70 mm
Brzina brazdanja	0.4 to 600 mm/min	0.4 to 600 mm/min	0.4 to 600 mm/min
Najveća dubina brazdanja	2 mm	1 mm	1 mm
Razlučivost dubine	0.6 nm	0.3 nm	1.5 nm
XY stalak	120 x 20 mm 245 x 120 mm (for OPX*)	120 x 20 mm 245 x 120 mm (for OPX*)	70 mm x 20 mm
Preciznost pomaka po XY	0.25 μm 0.1 μm (optional)	0.25 μm 0.1 μm (optional)	0.25 μm 0.1 μm (optional)
Povećanje slike mikroskopa	200x, 800x, 4000x	200x, 800x	200x, 800x
Kamera mikroskopa	Color 768 x 582+	Color 768 x 582+	Color 768 x 582+

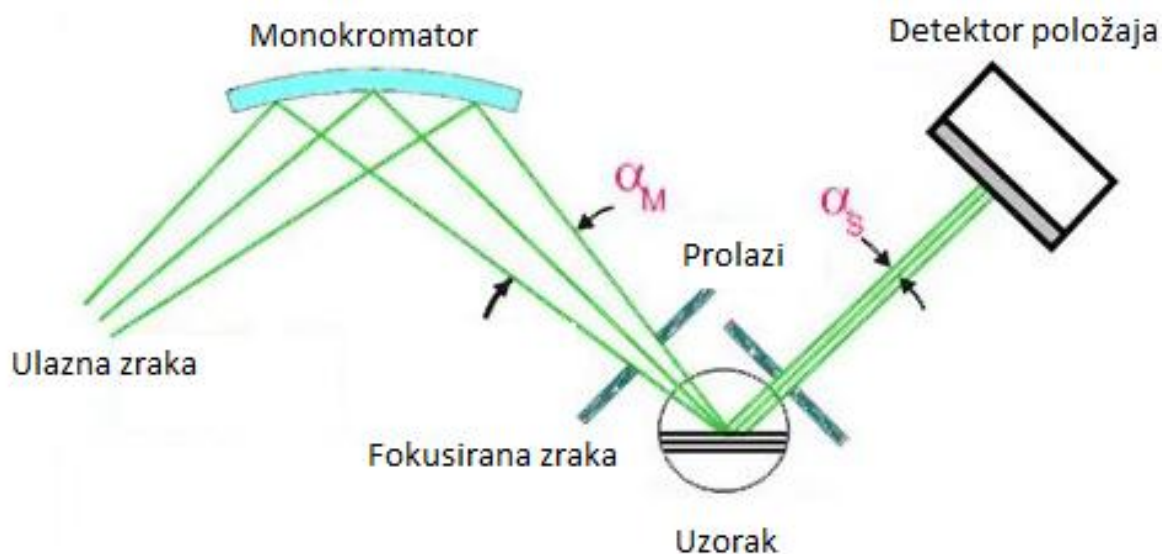
Ovi uređaji opremljeni su specijaliziranim računalnim programima koji omogućuju vrlo preciznu obradu podataka poput podataka o normalnoj sili pritiska penetratora, sili trenja, faktoru trenja i to u vrlo kratkom vremenu. Također se mogu nadograditi komorom s kontroliranom vlagom, temperaturom i tlakom, promjenjivim modulima s različitim opterećenjima te platformama za automatizirano upravljanje uzorcima [22].

4.2.8 Ispitivanje zaostalih naprezanja prevlaka nanesenih PVD postupcima

Spoznaja o jednoosnim i prostornim raspodjelama zaostalih naprezanja je od velike važnosti kako bi se utvrdio njihov utjecaj na materijal. Njihovo otkrivanje i oblikovanje ključan su faktor za određivanje kvalitete prevlake, vijeka trajanja i sigurnosti. Koncentracije zaostalih naprezanja u prevlaci treba, svakako, izbjegavati kako bi se produljila otpornost materijala prevlake na umor materijala i površine te uklonila mogućnost pucanja zbog napetosne korozije. Neutronska difrakcija predstavlja jednu od najkompletnijih i najpreciznijih metoda bez razaranja za mjerenje zaostalih naprezanja.

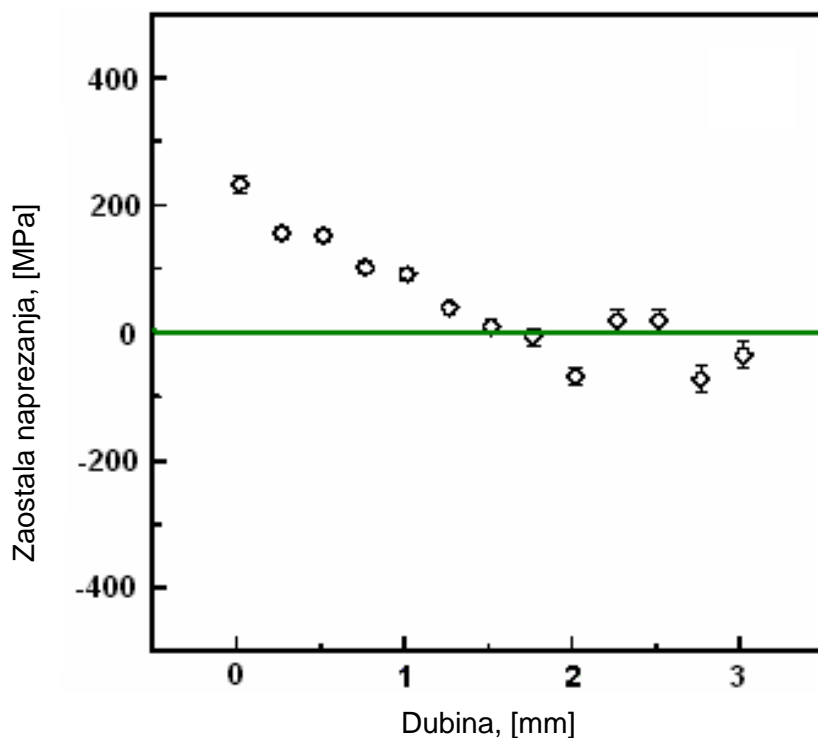
Zaostala naprezanja kod materijala sa nataloženim prevlakama mogu imati za posljedicu delaminaciju na međusloju (kod tlačnih naprezanja u prevlaci), površinskim pukotinama (vlačna naprezanja unutar prevlake sa jakim vezama prevlake sa substratom) i odvajanjem prevlake od substrata (vlačna naprezanja unutar prevlake i slaba veza prevlake sa substratom).

Neutronske tehnike se posljednjih nekoliko godina uobičajeno koriste za određivanje razine zaostalih naprezanja jer su vrlo pogodne za ispitivanje prevlaka na terenu (terenska ispitivanja). Te tehnike se temelje na vrlo značajnom svojstvu neutrona, elementarne čestice bez ikakvog električnog naboja. Kako nema električnog naboja, neutron ne reagira sa ostalim česticama te zato može prodirati dublje u materijal, primjerice u čelik 2 do 3 cm ili u Al i njegove slitine od 5 do 6 cm. Na slici 55 je shematski prikaz tehnike neutronske difrakcije za mjerenje zaostalih naprezanja u prevlakama.



Slika 55: Shematski prikaz ispitivanja zaostalih naprezanja u prevlaci neutronsom difrakcijom [24]

Na slici 56 prikazani su dijagrami rezultata ispitivanja zaostalih naprezanja neutronsom difrakcijom, na martenzitnom čeliku 13CrNi4 sa prevlakom WC, provedenog u tvrtki Rogante Engineering Office [24]:

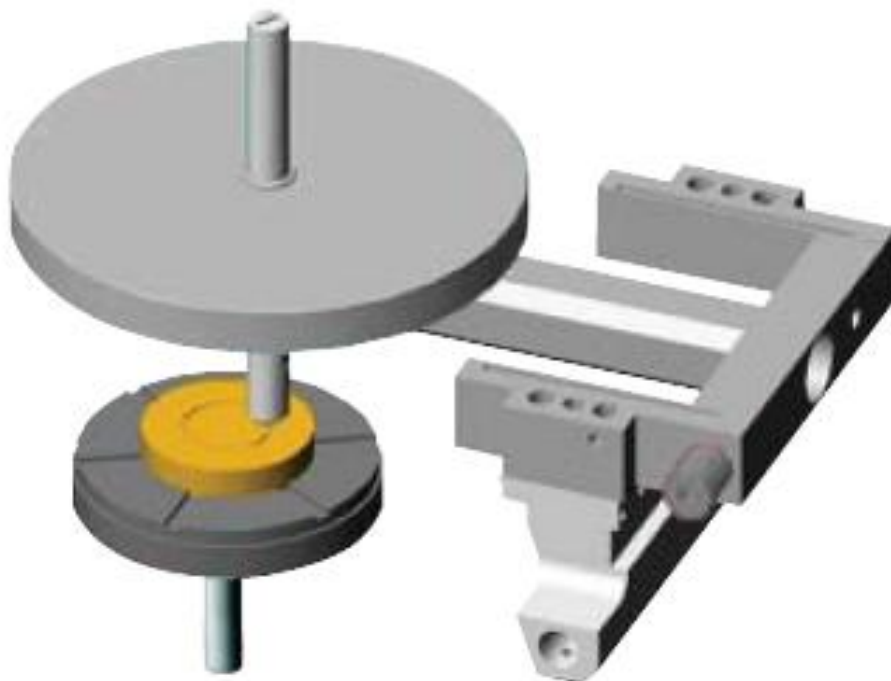


Slika 56: Rezultati ispitivanja zaostalih naprezanja neutronsom difrakcijom WC prevlake na 13CrNi4 slitini, provedenog u Rogante Engineering Office [24]

Rezultati prikazani u dijagramu na slici 50 pokazuju znatna zaostala naprezanja (~250 MPa) u WC prevlaci, sve do neznatnih naprezanja na suprotnoj površini uzorka na 3 mm, dokazujući da rezultati tehnike neutronske difrakcije mogu biti relevantna informacija pri određivanju životnog vijeka te garanciju svojstava proizvoda [24].

4.2.9 Ispitivanje triboloških svojstava prevlaka nanesenih PVD postupcima

Princip ispitivanja triboloških svojstava, u koje ubrajamo trenje i trošenje, je pritiskivanje kuglice, igle ili plosnate pločice na površinu uzorka sa precizno točnom silom pritiska. Igla je ugrađena na polugu koja je konstruirana kao pretvornik sile na kojem ne utječe sila trenja. Faktor trenja određuje se tijekom ispitivanja mjerenjem otklona elastične poluge. Vrijednosti trošenja materijala, pri ispitivanju metodom "trn na okretnom disku" (tzv. metoda "pin-on-disc"), izračunavaju se gubitkom volumena uzoraka. Ove jednostavne metode koriste se za gotovo sve moguće čvrste materijale, sa ili bez podmazivanja. Shematski prikaz ispitivanja metodom pin-on-disc vidi se na slici 57.

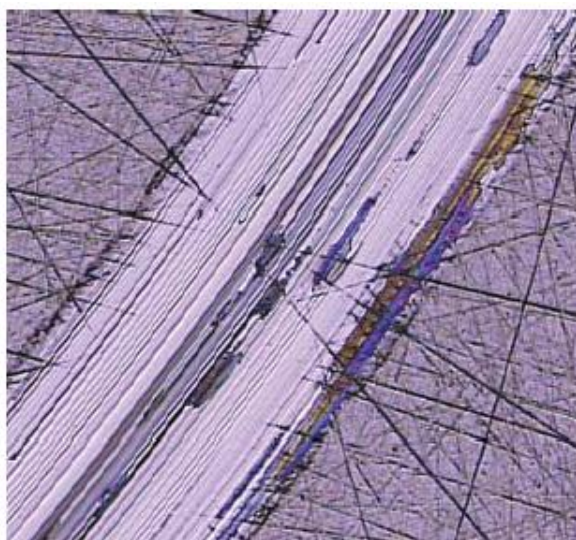


Slika 57: Shematski prikaz ispitivanja triboloških svojstava prevlaka metodom pin-on-disc [22]

Kontrola parametara ispitivanja, kao što su: brzina, frekvencija, kontaktni pritisci, vrijeme i uvjeti okoline (temperatura, tlak, vlažnost) omogućuje simulaciju stvarnih uvjeta u eksploataciji. Uređaji za ispitivanje triboloških svojstava nazivaju se tribometri, a primjer standardnog tribometra tvrtke "CSM International" koji radi na principu metode pin-on-disc prikazan je na slici 58. Na slici 59 prikazan je izgled površine uzorka nakon ispitivanja metodom pin-on-disc. U tablici 5 navedeni su tribometri tvrtke "CSM International" i njihove karakteristike.



Slika 58: Standardni tribometar koji radi na principu pin-on-disc tvrtke CSM [22]



Slika 59: Izgled površine uzorka nakon ispitivanja triboloških svojstava pin-on-disc metodom [22]

4. Karakterizacija prevlaka i ispitivanje svojstava prevlaka

Tablica 5: Tribometri tvrtke „CSM International“ [22]:

	Nano	Micro
Raspon opterećenja	50 μ N - 1 N	up to 60 N
Razlučivost opterećenja	0.1 μ N	30 mN
Maksimalna sila trenja	10 μ N - 1 N	10 N (20 N optional)
Razlučivost sile trenja	1 μ N	5 mN
Maksimalna temperatura (tribo high temperature)	-	1000 °C
Rotacija		
Brzina	1 - 100 rpm	0.3 - 500 rpm (1500 rpm optional)
Maksimalni ispitni radijus	30 μ m - 10 mm	30 mm
Najveći moment	-	450 mN.m
Linearni modul		
Duljina hoda	10 - 500 μ m	60 mm
Brzina	Up to 10mm/sec	Up to 100 mm/sec
Frekvencija	0.1 - 10 Hz	1.6 Hz at full stroke Up to 10 Hz with limited stroke

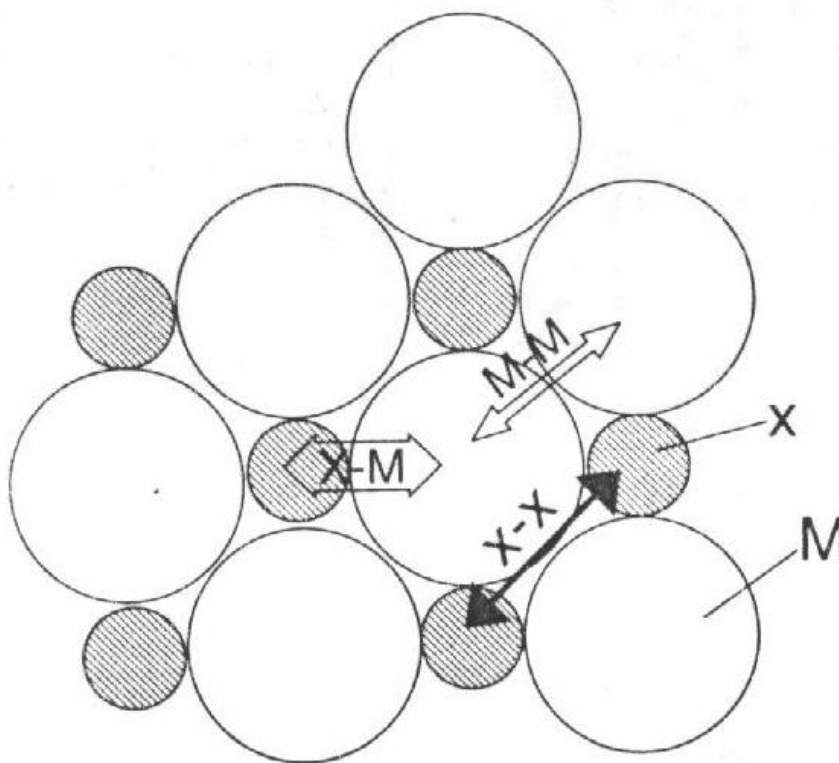
Tribometri prikazani u tablici 5 mogu se nadograditi s mjerачima dubine ogrebotina, modulom za zagrijavanje (do 150 °C u tekućini), modulom za električni kontaktni otpor (od 0 do 1000 Ω) ili vakuumskim sustavom, koji može proizvesti vakuum do 10^{-7} bar. Ovi uređaji se primjenjuju kod ispitivanja triboloških prevlaka (TiN, TiC, DLC, alata za obradu odvajanjem čestica i dr.), u automobilske industriji (ispitivanje lakova i polimera, vjetrobranskih stakala, pločica kočnica...), farmaceutske industriji (tablete, biokompatibilni implanati, biološka vlakna) i u mnogim drugim primjenama [22].

5. Vrste i primjena prevlaka nanesenih PVD postupcima

Većina tvrdih PVD prevlaka je sastavljena na osnovi keramičkih materijala poput, oksida karbida, nitrida, keramičkih legura, cermeta ili metastabilnih materijala kao što su umjetni dijamant i kubični bor nitrid. Prevlake tipa DLC (ugljik sličan dijamantu), kubični bor nitrid i novi nano-strukturirani materijali se trenutno u stručnoj terminologiji tretiraju kao super tvrdi materijali. Keramičke materijale koji se koriste za izradu tvrdih prevlaka uobičajeno se dijele prema vrsti kemijske veze na [2]:

1. prevlake s ionskim kemijskim vezama (Al_2O_3 , TiO_2)
2. prevlake s kovalentnim kemijskim vezama (c-BN, Si_3N_4 , B_4C , SiC, CN_x),
3. prevlake s metalnom vezom (TiN, CrN, TiC, WC, TiB_2).

Na slici 60 prikazan je prikaz svih vrsta veza koje se javljaju u materijalu prevlaka:



M = metal, X = nemetal

Slika 60: Prikaz vrsta veza koje se javljaju u materijalu prevlaka [2]

5.1 Pregled osnovnih prevlaka nanesenih PVD postupcima

Za tribološke primjene alati prevučeni prevlakama pomoću PVD postupaka poznati su još od 80.-ih godina prošlog stoljeća. Budući da se pri stvaranju slojeva PVD postupcima prevlaka fizikalnim procesima taloži na površinu substrata pri relativno niskim temperaturama (za usporedbu s postupcima kemijskog taloženja u parnoj fazi ili CVD postupcima prevlačenja gdje su temperature oko 900-1000 °C), moguće je prevlačiti gotovo sve materijale. Uz sve čelike mogu se prevlačiti tvrdi metali, cermeti, neželjezne legure, te, ako se temperatura substrata drži dovoljno nisko, i polimerni materijali. Kao prevlake koje su se prve počele koristiti jesu su nitridi (TiN, CrN, Cr₂N, (Ti,Al)N) i karbonitridi (Ti(C,N)), pa će se i oni prvi opisati u ovom poglavlju [25].

5.1.1 Titan-nitridne prevlake nanesene PVD postupcima

Titan-nitridne prevlake (TiN prevlake) počele su se prve koristiti u industrijskoj proizvodnji. No, isprva, ne u cilju poboljšanja triboloških svojstava nego u dekorativne svrhe zbog svoje tipične zlatne boje. Ova prevlaka se može nanositi i raspršivanjem mete i isparivanjem, a za materijal mete, tj. materijal za isparivanje koristi se visoko-čisti Ti (99,5%). Kao reaktivni plin dodaje se molekularni dušik (N₂). Uobičajene debljine prevlaka TiN koje se danas nanose iznose između od 1 do 5 µm. Pritom, temperatura osnovnog materijala tijekom nanošenja može narasti i do 450 °C [25]. Na slici 61 prikazan je set glodala izrađeni po DIN844 normi od brzoreznog čelika prevučeni prevlakom TiN. U tablici 6 prikazana su osnovna svojstva TiN prevlaka.

TiN prevlake danas se većinom koriste za poboljšanje triboloških svojstava alata, primjerice reznih alata, alata za hladno preoblikovanje, alate za injekcijsko prešanje plastomera. Povišenje trajnosti alata moguće je postići i od 3 do 10 puta, a povećanje proizvodnosti, primjerice većim posmakom reznih alata se teorijski može povećati 100 do 1000 puta [25].

:



Slika 61: Set glodala izrađeni po normi DIN844 od brzoreznog čelika prevučeni TiN prevlakom

Tablica 6: Svojstva TiN prevlaka:

Svojstvo	Iznos
Tvrdoća ($HV_{0,025}$)	2000-2600
Koeficijent trenja	0,5-0,7
Maksimalna temperatura [°C]	<500
Debljina [μm]	1-8 μm
Modul elastičnosti [GPa]	200-260
Boja	zlatna

5.1.2 Titan-karbonitridne prevlake nanese PVD postupcima

Kao alternativa prevlakama TiN, unatrag nekoliko godina, na tržištu se pojavljuju titan-karbonitridne ili Ti(CN) prevlake koje se dobivaju kao TiN prevlaka uz sudjelovanje dvaju reaktivnih plinova: dušika i nekog ugljikovodika (npr. metan, etan, eten) [25]. Svojstva Ti(C,N) prevlaka prikazana su u tablici 7. Na slici 62 prikazana su svrdla prevučena Ti(C,N) prevlakom.

Tablica 7: Svojstva Ti(C,N) prevlake [27]:

Svojstvo	Iznos
Debljina [μm]	2 – 4
Tvrdoća ($\text{HV}_{0,05}$)	3000
Temperatura oksidacije [$^{\circ}\text{C}$]	400 – 750
Koeficijent trenja	0,4
Boja	Plavo/siva – roza



Slika 62: Svrdla prevučena Ti(C,N) prevlakom [26]

Ti(C,N) prevlake mogu biti u širokom spektru boja, od plavo-sive do roze, ovisno o omjeru Ti i C. Prevlake imaju višu tvrdoću i manji faktor trenja u odnosu na TiN prevlake, ali ih ne mogu zamijeniti u svim primjenama. Ovim prevlakama se prevlače glodala, razvrtala, svrdla, šiljke, pužne vijke te karbidne pločice [8].

5.1.3 Titan-aluminij-nitrid prevlake nanese PVD postupcima

Prevlake titan-aluminij-nitrid ili (Ti,Al)N prevlake su osnovane na dodavanju aluminijevih atoma u sastav TiN prevlake tako da je dio titanovih atoma zamijenjen aluminijevim. Direktna posljedica je povećana tvrdoća novonastale prevlake. Kao materijali mete se koriste Ti-Al legure. Najčešće se za taloženje ovih prevlaka koriste PVD postupak isparivanja materijala prevlake električnim lukom, te PVD postupak magnetronskog raspršivanja materijala prevlake, pri kojem se na osnovi visoke gustoće energije izbjegava nastanak kapljevite faze [25]. Svojstva (Ti,Al)N prevlaka prikazana su u tablici 8. Na slici 63 je prikaz reznih alata prevučeni (Ti,Al)N prevlakom.

Tablica 8: Svojstva (Ti,Al)N prevlaka [27]:

Svojstvo	Iznos
Debljina [μm]	1,5-2,5
Tvrdoća ($\text{HV}_{0,05}$)	3500
Temperatura oksidacije [$^{\circ}\text{C}$]	900
Koeficijent trenja	0,2 – 0,3
Boja	crna - brončana

Boja (Ti,Al)N prevlaka ovisi o omjeru Ti:Al, a kreće se u spektru od crne do brončane. Ove prevlake nude superiorna svojstva za širok raspon u primjeni kod obrade odvajanjem čestica metala te proizvodnim postupcima. Razlog tome je zbog dodatka Al koji na površini

5. Vrste i primjena prevlaka nanesenih PVD postupcima

prevlake tvori i dodatni sloj aluminijeva oksida što omogućuje bolju otpornost na oksidaciju i do temperatura od 1600°C. To također rezultira i boljom tvrdoćom na povišenim temperaturama u odnosu na ostale prevlake. Svojstva ovih prevlaka omogućuju da se (Ti,Al)N prevlake koriste za rezanja gdje se razvijaju visoke temperature uz minimalno trošenje sredstava za hlađenje i podmazivanje [8].



Slika 63: Prikaz reznih alata prevučeni (Ti,Al)N prevlakom [27]

5.1.4 Krom-nitridne prevlake nanesene PVD postupcima

Krom-nitridne prevlake ili CrN prevlake se ubrajaju među novije vrste PVD tvrdih prevlaka. Kao meta ili materijal isparivanja koristi se čisti krom, kao reakcijski plin molekularni dušik. Ovisno o parcijalnom tlaku N_2 postiže se plošno centrirana kubna rešetka (FCC) kod prevlaka CrN ili heksagonalna rešetka kod prevlaka Cr_2N [25]. Svojstva prevlaka CrN prikazana su u tablici 9 [27].

Tablica 9: Svojstva CrN prevlaka [27]:

Svojstvo	Iznos
Debljina [μm]	do 50
Tvrdoća ($\text{HV}_{0,05}$)	1200 - 2500
Temperatura oksidacije [$^{\circ}\text{C}$]	750
Koeficijent trenja	0,4 – 0,6
Boja	metalno siva

CrN prevlake su vrlo kemijski otporne te imaju nizak afinitet prema Cu, Ti i Al što ih čini prikladnim za prevlačenje alata za obradu spomenutih materijala. Također se koriste i u medicini. Prema standardu ISO 10993-1 testirani su i koriste se kao biokompatibilni materijali te kao kemijske barijere te su prihvatljivi kao prevlake medicinskih instrumenata koji dolaze u kontakt sa kostima, kožom, tkivom ili krvi [27]. Na slici 64 su prikazane pincete koje se koriste u kirurgiji, a mogu biti prevučene CrN prevlakama.



Slika 64: Kirurške pincete prevučene CrN prevlakama [19]

5.2 Suvremene prevlake dobivene PVD postupcima prevlačenja

5.2.1 Prevlake od dijamantu sličnog ugljika nanasene PVD postupcima

U posljednje vrijeme sve se više koriste prevlake dijamantu sličnog ugljika (eng. Diamond-Like Carbon, DLC). Ove prevlake se mogu proizvesti raznim plazmatskim ili ionski potpomognutim postupcima. Postoji jedna inačica PVD postupka u kojoj se osim ugljika u rastući sloj uključi i metal. DLC prevlake uglavnom se koriste za prevlačenje konstrukcijskih dijelova zbog niskog faktora trenja [25]. Na slici 65 prikazan je klip motora s unutarnjim izgaranjem prevučen DLC prevlakom.



Slika 65: Klip motora s unutarnjim izgaranjem prevučen DLC prevlakom [5]

Kao substrat prevlake dijamantu sličnog ugljika koriste se čelici koji se niskotemperaturno popuštaju na temperaturama do 200 °C. PVD prevlačenje DLC prevlakama provodi se na temperaturama od 150 do 250 °C kako ne bi došlo do promjene svojstava materijala substrata. Prevlačenje se uobičajeno obavlja PVD postupkom s magnetronskim raspršivanjem materijala, a kao materijali mete uobičajeno se koriste W i WC. Nakon ionizacije i nagrizanja raspršivanjem materijala prevlake argonom, dalje se u argonu dovođenjem električnog napona uspostavlja plazma u kojoj se potom nanosi tanka DLC prevlaka. Pri nanošenju DLC prevlake postepeno se dozira ugljikovodik (najčešće C₂H₂) uz polagano povećanje parcijalnog tlaka. Naneseni materijal prelazi u metalni karbid, a s daljnjim porastom parcijalnog tlaka ugljikovodika raste udio ugljika na sloju, sve dok udio metala u sloju ne iznosi tek nekoliko atomskih postotaka [25]. U tablici 10 navedena su osnovna svojstva DLC prevlaka.

Tablica 10: Svojstva DLC prevlaka:

Svojstvo	Iznos
Debljina [μm]	1 - 5
Tvrdoća (HV _{0,05})	>1000
Temperatura oksidacije[°C]	250
Koeficijent trenja	0,02 – 0,1
Boja	metalno siva

DLC prevlake našle su primjenu u slijedećim dijelovima i alatima [2]:

- dijelovi mehanizama za ubrizgavanje goriva,
- poluge mehanizama,
- batovi i prsteni bata,
- ležajevi,
- zupčanici sustava za sinhronizaciju,
- dijelovi pumpi za vodu i ulje,
- zaštita alata za preoblikovanje aluminijskih legura i štancanje aluminijskih limova,

5. Vrste i primjena prevlaka nanesenih PVD postupcima

- zaštita alata za duboko vučenje vruće pocinčanih limova i limova od nehrđajućeg austenitnog čelika,
- zaštita alata za injekcijskog prešanja polimera (bez primjene rashladnog medija),
- biomedicinske primjene.

Tvrdoća DLC slojeva iznosi oko 1000 HV što je za većinu primjena dovoljno visoka vrijednost. Često se dobivaju više vrijednosti tvrdoće jer ispitivanje tvrdoće prema Vickers-u ne uzima u obzir elastičnost sloja.

Najveća prednost DLC prevlaka je vrlo nizak faktor trenja, stoga su ove prevlake posebice prikladne za tribološki visokozahjevne strojne elemente. No najveći nedostatak DLC prevlaka je manjkava otpornost na oksidaciju, zbog čega već pri temperaturama iznad 250°C dolazi do naglog oštećivanja prevlake [25].

5.2.2 Prevlake molibden-disulfida nanesene PVD postupcima

Prevlake molibdenijeva disulfida (MoST) već se dugo vrijeme koristi Agencija za svemirski program "NASA". Prevlaka molibdenijeva disulfida MoST služi kao najbolje čvrsto mazivo i pruža visoku otpornost na adhezivno i abrazivno trošenje, uz moguće ležajno opterećenje do 3 GPa. Uz to prevlaka molibdenijeva disulfida ima ultra-niski faktor trenja koji može biti od 0,01 do 0,06 [8]. Na slici 66 prikazana su bregaste osovine i-Vtec motora tvrtke "Honda" sa bregovima prevučenim prevlakom MoST.

Kombinacija visoke tvrdoće i niskog faktora trenja, prevlake MoST čini prikladnim za alate postupka obrade deformiranjem za koje ne treba koristiti maziva. Prevlake na bazi molibdenijeva disulfida su prikladne za suhu obradu ugljičnih čelika, legiranih čelika, nehrđajućih čelika, Al te Cu slitina.



Slika 66: Bregasta osovina i-Vtec motora tvrtke Honda sa bregovima prevučenim prevlakom MoST [5]

5.2.3 Prevlake cirkonijeva nitrida nanosene PVD postupcima

Prevlake cirkonijeva nitrida ili ZrN prevlake su vrlo kvalitetne prevlake za vrlo široki raspon primjene. Uobičajeno se nanose PVD postupkom raspršivanja materijala prevlake katodnim lukom. Ovaj postupak omogućuje taloženje ZrN prevlake pri temperaturama do 200 °C, pa je moguće prevlačiti substrate osjetljive na djelovanje povišenih temperatura. ZrN je prevlaka svjetlo zlatne boje pa se koristi, osim kao prevlake otporne na trenje i trošenje, i u dekorativne svrhe [28]. Svojstva ZrN prevlaka opisana su u tablici 11.

Zbog svog svojstva koje ga čini suhim mazivom, ZrN prevlake izuzetno su dobre za prevlačenje alata za obradu obojenih metala kao što su: Ti, Al, Cu i njihove slitine, lijevano željezo, Ni slitine te polimerne materijale i drvo [28]. Na slici 67 prikazano je svrdlo komercijalnog naziva *POWER Z* tvrtke "Masters Cut Tool Corp." prevučeno ZrN prevlakom [29].

Tablica 11: Svojstva ZrN prevlaka [28]:

Svojstvo	Iznos
Debljina [μm]	1 – 5
Tvrdoća ($\text{HV}_{0,05}$)	2800
Temperatura oksidacije [$^{\circ}\text{C}$]	565
Koeficijent trenja	0,5
Boja	svjetlo zlatna

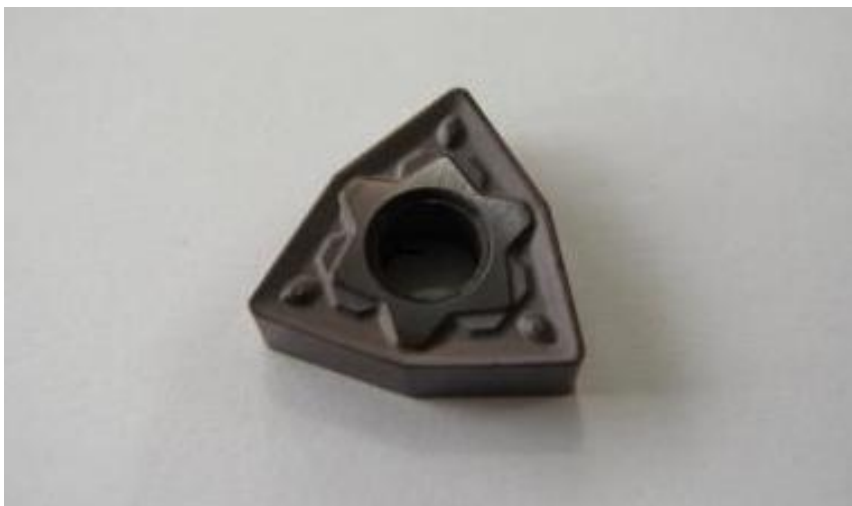


Slika 67: Svrdlo tvrtke Masters Cut Tool, model POWER Z, prevučeno ZrN prevlakom

ZrN prevlake također se koriste kao biokompatibilne, kemijski postojane, prevlake prema standardu ISO 10993-1 za prevlačenje kirurških instrumenata koji dolaze u kontakt sa kostima, krvi ili tkivom kao što su, primjerice, skalpeli, noževi, škare, pincete i dr.

5.2.4 Aluminij-oksidne prevlake nanese PVD postupcima

Najčešće korištena aluminij-oksidna prevlaka je Al_2O_3 prevlaka koja se uobičajeno nanosi PVD postupkom raspršivanja materijala prevlake električnim lukom. Ova prevlaka se koristi za oksidacijsku zaštitu strojarskih dijelova koji rade na visokim temperaturama. Takva prevlaka mora biti visoke gustoće sa što manjim udjelom šupljina te dobrom adhezijom na substrat [30]. Na slici 68 prikazana je rezna pločica prevučena tankim slojem Al_2O_3 .



Slika 68: Rezna pločica prevučena Al₂O₃ prevlakom [31]

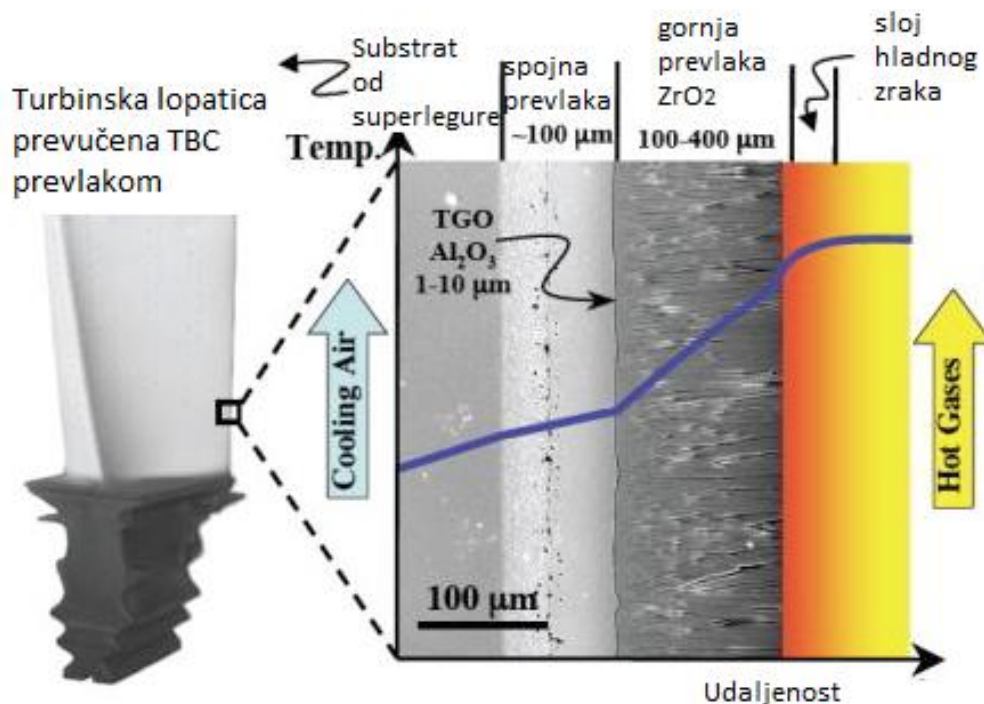
Prevlake od Al₂O₃ imaju vrlo visoku tvrdoću od čak 2000 HV na visokim temperaturama (do 1000 °C), i otporne su na toplinske šokove. Uz to, Al₂O₃ prevlake su kemijski je stabilne u dodiru s gotovo svim kiselinama osim fluorovodične. Osim za zaštitu materijala od oksidacije na visokim temperaturama Al₂O₃ prevlake koriste se i za prevlačenje reznih alata, namijenjenih strojnim obradama lijevanog željeza i niskougličnih čelika pri velikim brzinama rezanja (10 m/s) [2].

5.2.5 Toplinske barijere nanese PVD postupcima

Toplinske barijere (eng. TBC, Thermal Barrier Coatings) predstavljaju posebnu grupu tvrdih prevlaka predviđenih za rad na visokim temperaturama u kemijski agresivnim sredinama. TBC prevlake razvile su se u je zrakoplovnoj industriji za potrebe izrade mlaznih motora(koji danas razvijaju temperature i do 1600 °C), plinskih turbina i elemenata za svemirsku tehnologiju. TBC prevlake u primjeni imaju dvostruki zadatak, a to je [32]:

1. osigurati rad određenog materijala na temperaturama koje mogu izdržati, a na površini TBC prevlaka služi kao zaštita od visokih temperatura;
2. produžiti vijek trajanja prevučenih dijelova povećanjem otpornosti na visokotemperaturnu koroziju i eroziju.

Na slici 69 prikazana je lopatica plinske turbine prevučena TBC prevlakom sa prikazanim sastavom prevlake [33].

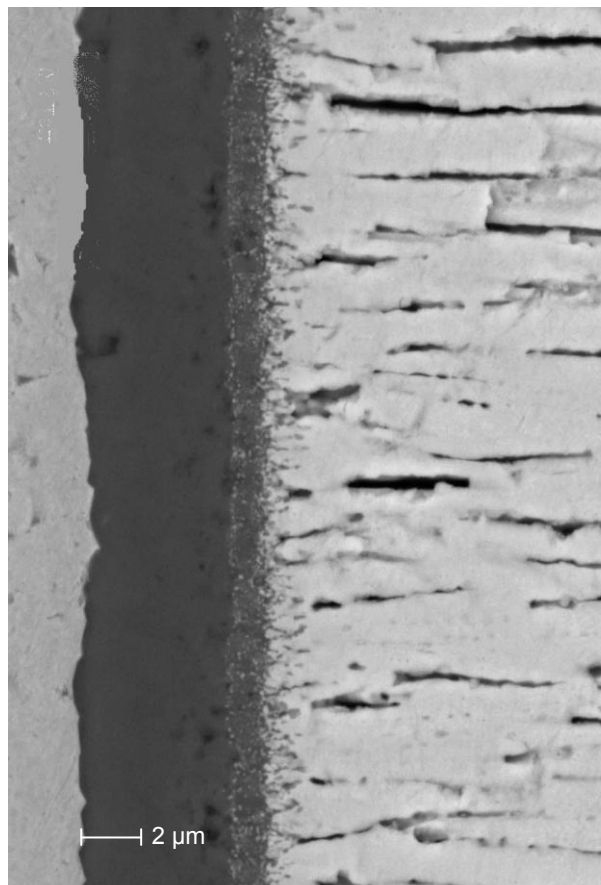


Slika 69: Lopatica plinske turbine zaštićena i prevučena TBC prevlakom i sastav TBC prevlake [33]

Kao što se vidi i iz slike 67, TBC prevlake se sastoje od najmanje dva sloja:

1. vanjskog, od keramičkog materijala ili mješavine keramike i vatrootpornih materijala;
2. unutarnjeg tanjeg sloja koji osigurava zaštitu od oksidacije i ujedno osigurava dobru vezu između substrata i vanjskog keramičkog sloja.

Na slici 70 je prikazan sastav TBC prevlake na bazi cirkonijeva dioksida.



Slika 70: Sastav TBC prevlake na bazi cirkonijsva dioksida [34]

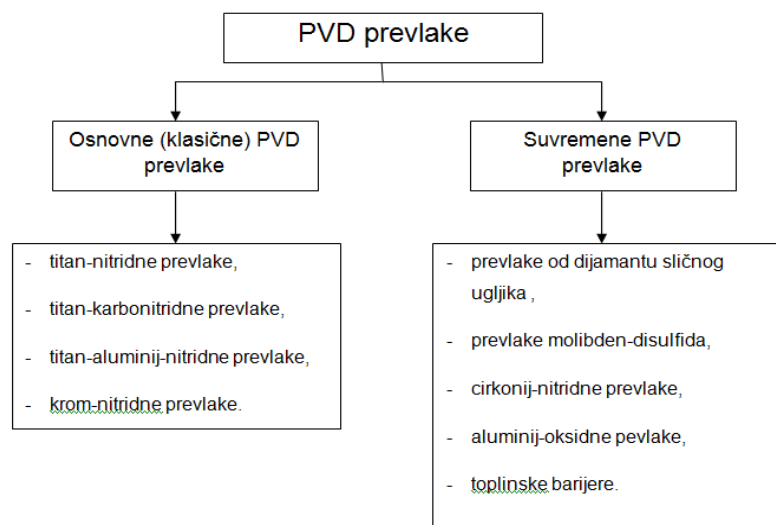
Zbog teškoća u postizanju adhezivnosti slojeva TBC prevlake i poboljšanja kemijskih veza u graničnoj zoni, ove prevlake se najčešće nanose PVD postupkom raspršivanja materijala prevlake i postupkom nanošenja elektronskim snopom (postupak EB PVD). Općenito slojevi nanoseni postupkom EB PVD imaju razvijenu stubastu strukturu koja značajno bolje podnosi velike toplinske dilatacije.

U novije doba razvile su se suvremene TBC prevlake sa materijalom slojeva na bazi M-Cr-Al-X, u slijedećim kombinacijama:

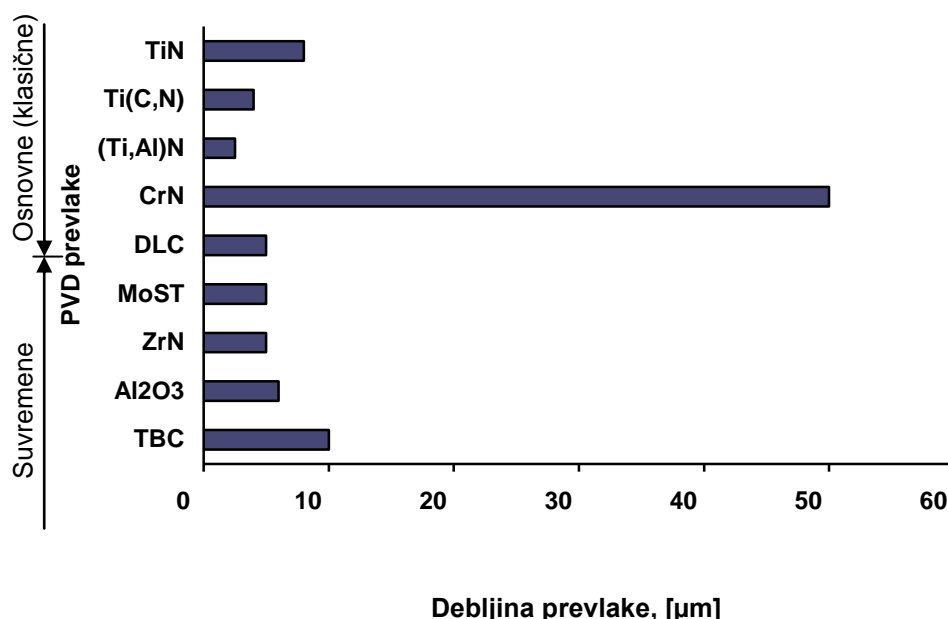
1. Co-Cr-Al-Y (70%-20%-9%-3%),
2. Ni-Co-Al-Ti (58%-37%-3%-2%),
3. Ni-Co-Cr-Al-Y (u raznim odnosima),
4. M-Cr-Al-X, gdje su M (Ni, Co, Ni+Co), a X (Y, Hg, Si, Ta).

5.3 Usporedba PVD prevlaka

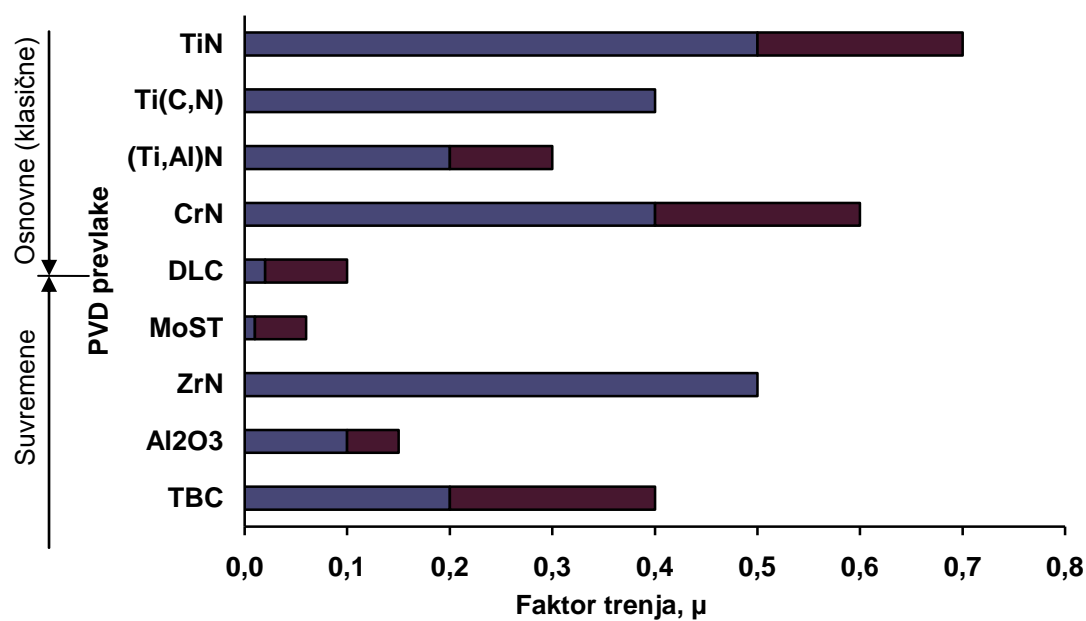
U prethodnim podpoglavljima opisane su najčešće korištene PVD prevlake, sistematizirano prikazane na slici 71. Također su za svaku PVD prevlaku opisana i pripadajuća svojstva. Usporedba najvažnijih svojstava ovih ranije opisanih PVD prevlaka prikazane je na slikama od slike 72 do slike 75. Uspoređena su slijedeća svojstva: debljina prevlake, faktor trenja, mikrotvrdoća i najveća radna temperatura.



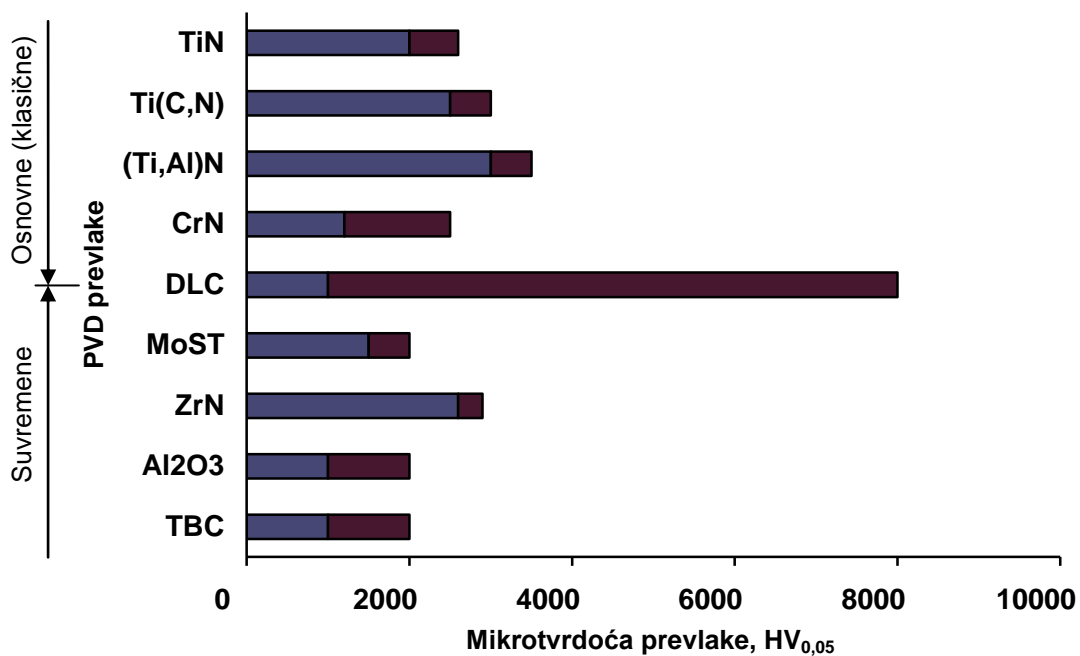
Slika 71: Sistematizirani prikaz podjele PVD prevlaka



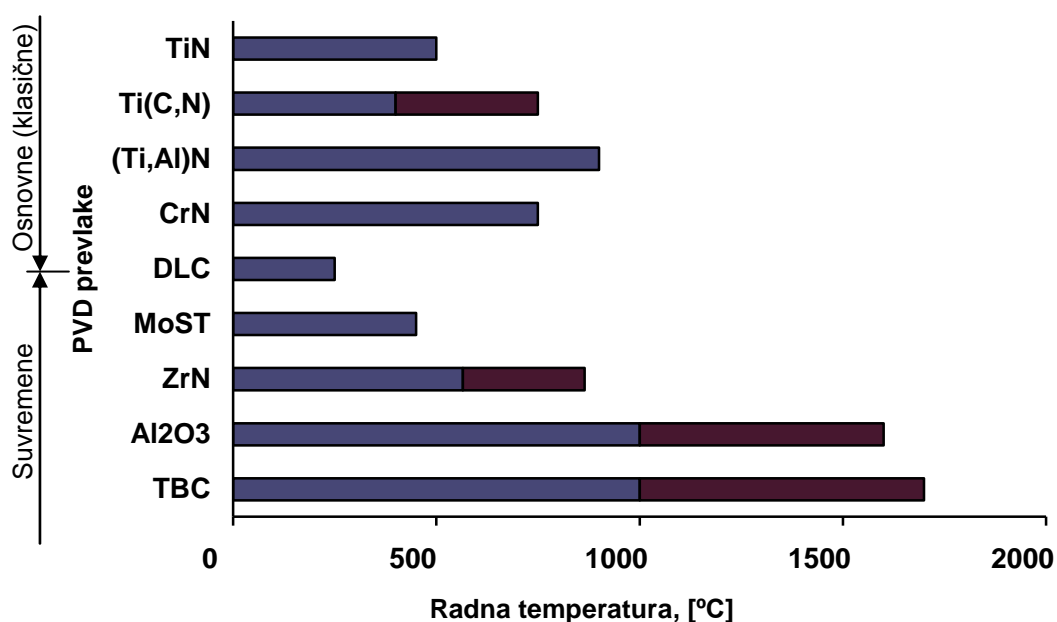
Slika 72: Usporedba debljina PVD prevlaka



Slika 73: Raspon iznosa faktora trenja PVD prevlaka



Slika 74: Raspon iznosa mikrotvrdoće PVD prevlaka



Slika 75: Raspon iznosa najvećih radnih temperature PVD prevlaka

Iz prikaza na slikama 72 do 75 zaključuje se da se većina svojstava prevlaka nalazi u određenim intervalima vrijednosti. jedan od uzroka ove pojave je anizotropnost svojstava PVD prevlaka što je, dakako, posljedica složenosti PVD postupaka i velikog broja reguliranih parametara. Ovisno o karakterističnoj eksploatacijskoj primjeni PVD prevlake njen izbor, određen je optimalnim svojstvima za zadane eksploatacijske uvjete i područje primjene. No iz histograma, također, možemo zaključiti da svaka prevlaka nije za svaku primjenu. Najčešće je situacija takva da se mora odabrati kompromis između pojedinih svojstava, primjerice, za prevlake u tribološkoj primjeni se treba odabrati prevlaka sa niskim faktorom trenja unatoč tome što ta prevlaka ne može izdržati visoke temperature, tj. dolazi do smanjenja njenih svojstava pri visokim temperaturama. Isto tako, nakon izbora prevlake treba se voditi računa o tome koji PVD postupak je najprikladniji za nanošenje izabrane prevlake, na zadani substrat, te s kojim će se parametrima prevlaka nanositi. Dakako, težnja inženjerstva površine je stvoriti prevlaku koja ima optimalna svojstva za svaku vrstu primjene, da se može nanijeti na bilo koji substrat, uz njeno nanošenje jednostavnim PVD postupkom.

6. Zaključak

Svojstva površinskih slojeva strojnih dijelova, alata te predmeta za svakodnevnu upotrebu vrlo često određuju i njihovu vrijednost zbog toga što svojstva površine utječu na trajnost u eksploataciji te ujedno i na ekonomičnost primjene. Iz tog razloga se u moderna vremena sve više pozornosti posvećuje inženjerstvu površina. Postupci fizikalnog taloženja materijala prevlake u parnoj fazi ili PVD postupci prate vrlo brz razvoj tehnika i tehnologija te se razvijaju PVD postupci koji uključuju taloženje prevlaka od gotovo svih materijala na niz materijala substrata.

Iz opisa fizikalnih procesa u postupku PVD prevlačenja i raznovrsnosti varijanti postupka slijedi mogućnost za dobivanje PVD prevlaka s uobičajenim rasponom debljina do 10 μm , uz tvrdoće od 2000 HV do maksimalnih 8000 HV (za DLC prevlake). Pri tome su dozvoljene radne temperature PVD prevlaka od oko 300 °C (za DLC prevlake) do 1700 °C (za TBC prevlake). Pri tome za strojne dijelove i alate sa zahtijevanom otpornošću na više mehanizama trošenja, koroziju i zahtjevima za određenom kombinacijom mehaničkih svojstava često puta neće biti dovoljna samo jedna vrste PVD prevlaka, već će biti nužno primijeniti više slojne prevlake i dupleks postupke.

Pored svih prednosti PVD postupaka koje su navedene u radu postoji još jedna koja se u današnje vrijeme često spominje i bez toga, konkurentnost na tržištu je mala ili nikakva, a to je ekološka prihvatljivost. Visoki vakuum, reaktivna plazma te ultračisti plinovi i materijali, koji su osnova za pripremu tankih tvrdih prevlaka kod fizikalnih postupaka taloženja prevlaka u parnoj fazi, predstavljaju temelj ekološki čiste tehnologije, te ih, sa ekološkog stajališta čini nezamjenjivim sa nekim od kemijskim ili termo-kemijskim postupcima. Isto tako, produljenje trajnosti površina, koje štite materijal kojega prekrivaju, te produljenje životnog vijeka prevučenih predmeta i mogućnost ponovnog nanošenja prevlake (obnove) dovodi do znatno manje potrošnje prirodnih resursa što prati politiku održivog razvoja.

U skoroj budućnosti, koja je vrlo obećavajuća za postupke fizikalnih prevlačenja u parnoj fazi, očekuje se još intenzivniji razvoj u pogledu novih materijala prevlaka i novih kombinacija prevlaka, od kojih će sve imati svoju točnu primjenu i u toj primjeni činiti proizvode koji će trajati više desetaka radnih vjekova proizvoda koji su trenutno u primjeni. Zbog trenutne ograničenosti PVD postupaka na proizvode manjih dimenzija, ubrzo ćemo svjedočiti o nastanku velikih vakuumskih komora u kojima će se obrađivati sve veći i veći proizvodi.

Literatura

- [1] Matijević, B. (ur.): „Toplinska obrada metala i inženjerstvo površina: Zbornik radova“, Hrvatsko društvo za toplinsku obradu i inženjerstvo površina (HDTOIP), Zagreb, 8.6.2000.
- [2] Cigrovski, R. : Diplomski rad: „Produljenje trajnosti alata primjenom postupaka prevlačenja površina“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2007.
- [3] Raidenbach, F. : „ASM Handbook, Volume 5, Surface Engineering“, ASM International, Metals Park, Ohio, SAD, 1994.
- [4] www.wahyuet.com
- [5] www.en.wikipedia.org
- [6] www.lesker.com
- [7] www.pdl.nict.go.jp/machines
- [8] www.pvd-coatings.co.uk/theory
- [9] www.sothbaytech.com
- [10] www.cim.aamu.edu
- [11] www.cvut.cz
- [12] www.dg-huicheng.en
- [13] Esih, I. : „Osnove površinske zaštite“, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2003.
- [14] Navinšek, B. : „Trde zaštitne prevleke“, Institut „Jožef Stefan“, Ljubljana, Slovenija, 1993.
- [15] www.iopb.res.in
- [16] www.mtm.kuleuven.de
- [17] Alar, V. : Podloge za predavanja iz kemijske postojanosti materijala, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu, 2008.

- [18] www.fkit.hr
- [19] www.medthin.com
- [20] www.twi.co.uk
- [21] www.pe-coi.sg
- [22] www.csm-instruments.com
- [23] www.directindustry.com
- [24] Nožić, M. : članak: „ Eksperimantalno određivanje sile trenja“, MATRIB, Vela luka, 2008.
- [25] Filetin, T., Grilec, K. : „Postupci modificiranja i prevlačenja površina“, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Zagreb, 2004.
- [26] www.amadeal.co.uk
- [27] www.ionbond.com
- [28] www.vergason.com
- [29] www.masterscuttool.com
- [30] www.sciencedirect.com
- [31] bwst_b2b.com
- [32] Krumes, D. : „Površinske toplinske obrade i inženjerstvo površina“, Strojarski fakultet u Slavonskom brodu, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, slavonski Brod, 2004.
- [33] www.matsceng.ohio-state.edu
- [34] www.bren.ucsb.edu